

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**XXIV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

Нижегород, 20-22 апреля 2021 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижегород
Издательство Нижегородского государственного университета
2021

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 20–22 апреля 2021 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. - с.

ISBN

В сборник включены тезисы докладов XXIV 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

УДК 54
ББК 24

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

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



УНИВЕРСИТЕТ
ЛОБАЧЕВСКОГО



ОРГКОМИТЕТ

Председатель

д.х.н., профессор Князев А.В. (декан химического факультета ННГУ)

Зам. председателя

к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)

к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

к.х.н., ассистент Шипилова А.С. (ННГУ)

Ученый секретарь

к.х.н., доцент Буланов Е.Н. (ННГУ)

Председатели секций

Секция 1: д.х.н., член-корреспондент РАН Федюшкин И.Л. (ИМХ РАН)
д.х.н., профессор Федоров А.Ю. (ННГУ)

Секция 2: д.х.н., академик РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН, ННГУ)
д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)

Секция 3: д.х.н., профессор Дуров В.А. (МГУ)
д.х.н., профессор Крылов В.А. (ННГУ)

Секция 4: д.х.н., профессор Сережкин В.Н. (СамГУ)
д.х.н., профессор Игнатов С.К. (ННГУ)

Секция 5: д.х.н., профессор Гавричев К.С. (ИОНХ РАН)
д.х.н., профессор Маркин А.В. (ННГУ)

Секция 6: д.х.н., профессор Зверева И.А. (СПбГУ)
д.т.н., профессор Воротынцев И.В. (НГТУ)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)

Зам. председателя

к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)

к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

к.х.н., ассистент Шипилова А.С. (ННГУ)

Ученый секретарь

к.х.н., доцент Буланов Е.Н. (ННГУ)

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

- 1. Органическая, биомедицинская, элементоорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений**
- 2. Неорганическая химия, химия высокочистых веществ**
- 3. Аналитическая химия и экология**
- 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия**
- 5. Физическая химия**
- 6. Прикладные исследования и материалы**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Синтез и применение функционализированных пространственно-экранированных пирокатехинов/о-бензохинонов

Арсеньев М.В., Чесноков С.А., Жиганшина Э.Р., Жеребцов М.А.,
Шурыгина М.П., Шушунова Н.Ю., Батенькин М.А., Конев А.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mars@iomc.rsa.ru

Пространственно-экранированные пирокатехины и их окисленная форма о-хиноны является одной из самых изученных органических редокс-систем и находит применение в разнообразных областях знаний. Они используются в полимерной химии в качестве ингибиторов радикальных процессов, о-хиноны входят в состав фотоиницирующих и фотоингибирующих полимеризацию композиций; в органической химии используются в качестве субстратов для получения биологически активных соединений; в координационной химии в качестве редокс-активных лигандов. Варьирование заместителей в пирокатехинах/хинонах позволяет существенно изменять свойства (спектральные, редокс-свойства и пр.) данных соединений. В данной работе представлен универсальный подход к синтезу новых полифункциональных производных пространственно-экранированных пирокатехинов/о-хинонов (Схема 1) и родственных им соединений, показано влияние заместителей на редокс-свойства данных соединений, а также возможности применения данных соединений в том числе для отверждения сверхтолстых слоев композиций под действием видимого света.

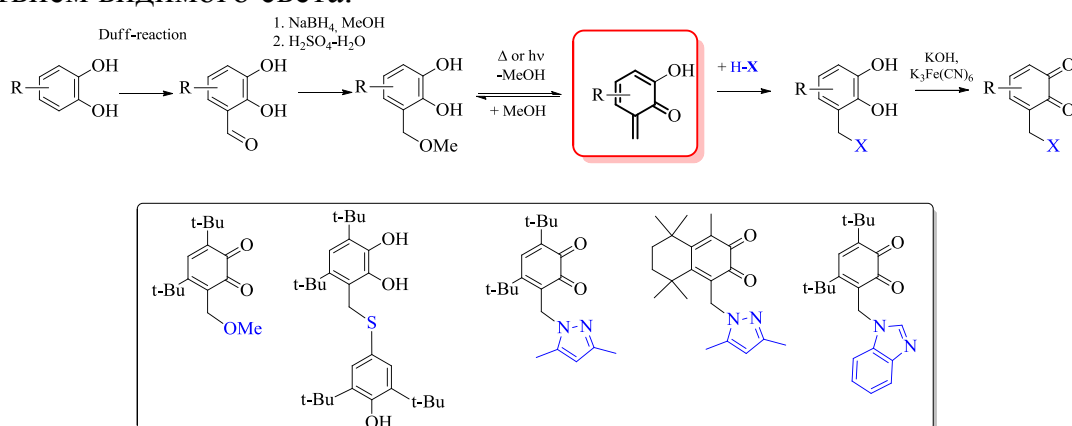


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проекты 19-73-10173, 15-13-00137 и 15-13-00137-П) и грантов Президента РФ МК-1951-2017-3, МК-2351.2019.3.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистых веществ
естественного и изотопно обогащенного состава**

Созин А.Ю., Крылов В.А., Сорочкина Т.Г., Чернова О.Ю., Скрипачёв И.В.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых

Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

Развитие наукоемких и высокотехнологичных отраслей индустрии, а также многих фундаментальных научных знаний во многом основано на использовании высокочистых веществ и материалов с естественным и изотопно обогащенным составом. Негативное влияние на функциональные свойства получаемых из них изделий оказывают присутствующие в этих веществах примеси. Содержание многих из них нормируется на уровне, не превышающем 10^{-6} – 10^{-10} %. В большинстве случаев получение твердотельных высокочистых простых веществ и их соединений осуществляется с использованием их летучих прекурсоров, являющихся одними из вероятных источников поступления примесей. Одним из наиболее перспективных методов определения молекулярных примесей является хромато-масс-спектрометрия.

Проведено исследование примесного состава высокочистых гидридов (PH_3 , AsH_3 , H_2S , GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$, SiH_4 , $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$), пентакарбонила железа, тетрафторфосфина никеля с естественным и смещенным изотопным составом, серы, селена. Исследованы образцы, полученные различными методами. Установлены особенности их примесного состава. Анализ выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N. Для хроматографического разделения веществ исследованы возможности адсорбционных капиллярных колонок и с неподвижной жидкой фазой. Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами библиотеки NIST, а также восстановлением их состава по фрагментным и молекулярным ионам, полученным при электронной и положительной химической ионизации. Впервые получены и описаны более 70 масс-спектров веществ с естественным и изотопно обогащенным составом. В исследованных веществах установлен широкий круг примесей, большинство из которых ранее не определяли. Для каждого из них это число составило от 26 до 68. Пределы обнаружения примесей составили 10^{-5} – 10^{-7} об. %. Они находятся на уровне и ниже лучших известных из литературных источников. Для дальнейшего снижения пределов обнаружения применен метод химической ионизации с регистрацией отрицательно заряженных ионов. Его использование позволило достичь наиболее низких значений 10^{-8} об. %.

Секция 5

Получение и особенности микроструктуры оптической керамики на основе оксидов алюминия, магния и редкоземельных элементов

Пермин Д.А.^{1,2}, Балабанов С.С.², Беляев А.В.², Гаврищук Е.М.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: permin@ihps-nnov.ru

Прозрачные керамические материалы находят все более широкое применение в качестве активных и магнитооптических сред лазеров, инфракрасных (ИК) окон и обтекателей, прозрачной брони. По сравнению с методами изготовления стекол и монокристаллов, керамическая технология обладает большей гибкостью при получении оптических деталей с большей апертурой и сложной формы и, что не менее важно, экономичностью. Оптимизация микроструктуры и условий обработки керамики алюмоиттриевого граната легированного неодимом (Nd:YAG) позволили достичь рекордных мощностей лазерной генерации свыше 100 кВт в непрерывном режиме. Кроме этого, непрерывно появляются сведения о появлении новых лазерных сред на основе сесквиоксидов редкоземельных элементов, перспективных для медицинских применений и в экологическом мониторинге. С другой стороны, керамики алюмомагниево-шпинели ($MgAl_2O_4$) и оксинитрида алюминия (AlON) являются одними из наиболее совершенных материалов для использования в качестве прозрачной брони.

Для достижения высокого светопропускания керамического материала необходимо в процессе консолидации исходных порошков сформировать плотную поликристаллическую структуру без включений пор и вторичных фаз. На сегодняшний день для получения лазерной керамики используется вакуумное спекание или горячее прессование слабоагломерированных нанопорошков высокой степени чистоты, зачастую необходимой операцией является дополнительная обработка горячим изостатическим прессованием.

При кооперации научных групп в Нижнем Новгороде разработаны методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) высокодисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов (RE_2O_3 , RE = Y, Sc, Lu, La, Tb, Ho, Dy, Er, Yb, Tm), проведена консолидация ряда новых лазерных и магнитооптических сред. Активно развиваются подходы к получению прозрачной броневой керамики алюмомагниево- и алюмоцинковой шпинелей. Впервые в России получена композиционная керамика $MgO-Y_2O_3$ с пропусканием в среднем ИК-диапазоне свыше 83%. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0095-2019-005.

ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКЦИИ

Секция 1

Диаминокарбеновые комплексы палладий(II): стереоэлектронные эффекты и каталитическая активность

Михайлов В.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.n.mikhaylov@spbu.ru

Поиск новых дескрипторов лиганда для предсказания каталитических свойств комплексов на их основе, а также исследование взаимосвязи лиганд-активность являются ключевыми задачами современного катализа [1, 2].

В рамках данной работы осуществлен синтез, а также сравнительные спектральные и каталитические исследования ряда смешанных диаминокарбенизоцианидных комплексов палладия(II) (рис. 1), содержащих ациклические (ADC) (соединения **1**, **2**) и N-гетероциклические (NHC) (соединения **3-5**) карбены. Подобие структурной периферии лиганда нивелировало влияние N-заместителей на сравнение как стереоэлектронных эффектов стабилизирующего лиганда, так и каталитических свойств предкатализаторов на основе синтезированных комплексов. Показано, что частоты валентных колебаний $C\equiv N$ связи в составе синтезированных комплексов плохо коррелируют с изменением σ -донорного характера карбена, при этом преимущественное влияние на связь CN оказывает изменение π -акцепторных свойств карбенового лиганда. Комплексы ADC-Pd^{II} **1-2** проявили более высокую каталитическую активность по сравнению с NHC-Pd^{II} комплексом **5** в условиях реакции Сузуки-Мияура с *n*-бромтолуола. При этом комплекс **5** со стерически загруженным 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиденом оказался активнее ациклических и N-гетероциклических комплексов палладия(II) **1-4** при использовании *n*-хлортолуола и фенолбороновой кислоты.

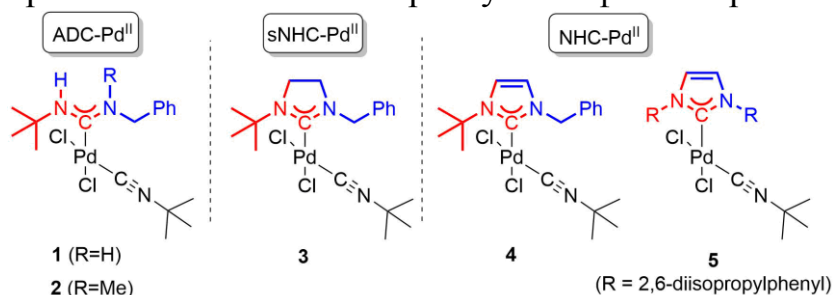


Рис. 1. Исследуемые комплексы палладия(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-00228).

Список литературы

- [1] Durand D.J., Fey N. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 6561–6594.
[2] Anand M., Nørskov J.K. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 336–345.

Влияние методов стерилизации на структуру и свойства нетканых материалов медицинского назначения на основе полигидроксибутирата

Тюбаева П.М.¹, Ольхов А.А.^{1,2}, Подмастерьев В.В.², Попов А.А.^{1,2}

¹ *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва*

² *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

e-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

В настоящее время разработка и исследование нетканых волокнистых материалов медицинского назначения на основе биополимеров является актуальным научным направлением. Полигидроксибутират (ПГБ) – природный полимер бактериального происхождения, представитель полиоксикарбонатов, часто используется для создания инновационных медицинских изделий.

Целью данной работы было рассмотрение влияния различных факторов, таких, как температура, УФ-облучение, окисление озоном, на структуру и свойства ультратонких волокон на основе ПГБ, полученных методом электроформования (ЭФ) [1]. Стерилизация является обязательным этапом для медицинских полимерных материалов [2], однако, не все известные методы могут быть рекомендованы для таких биоразлагаемых аморфно-кристаллических полимеров, как ПГБ. В работе была изучена надмолекулярная структура ПГБ (рис. 1), которая существенно зависит от условий процесса ЭФ, были проанализированы изменения, происходящие в организации макромолекул под влиянием различных методов стерилизации и были установлены наиболее оптимальные режимы обработки.

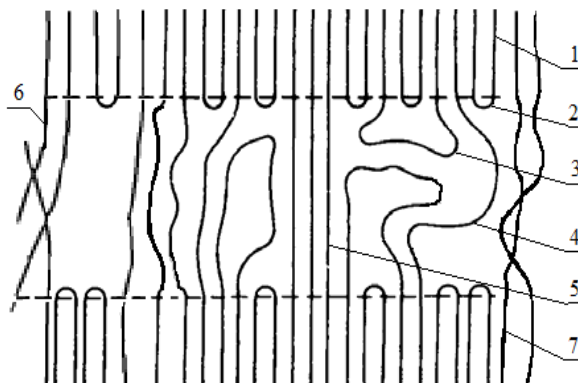


Рис. 1. Организация ориентированных макромолекул ПГБ после ЭФ, где: 1 – кристаллические области; 2 – регулярная складка цепи; 3 – нерегулярная складка цепи (свободная петля); 4 – проходные молекулы; 5 – наиболее короткие, вытянутые и напряженные проходные молекулы; 6 – межфибриллярные проходные цепи; 7 – межфибриллярные структуры.

Список литературы

- [1] Filatov U. N. *Electrospinning of Fibrous Materials*. 1997. Moscow: Neft' i Gaz.
- [2] Shtilman M. I. *Technology for obtaining polymers for medical and biological purposes*. 2006. Moscow: ИКС Academkniga.

Секция 2

Физико-химические, механические, оптические свойства и кристаллизационная устойчивость стекол системы $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$

Благин Р.Д.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: blagin.roman@gmail.com

Перспективными оптическими материалами для среднего ИК диапазона являются стекла системы $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$. Такие материалы обладают улучшенными механическими и термическими свойствами по сравнению с соответствующими стеклами. Это позволяет использовать их в качестве оптических окон и линз в условиях повышенных механических и температурных нагрузок.

Целью настоящей работы было исследование физико-химических, механических, оптических свойств и кристаллизационной устойчивости стекол системы $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$ ($x=0-30$; $y=60-75$). Проведено комплексное исследование кристаллизации стекол методами дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом. Установлено, при кристаллизации стекол формируются фазы переменного состава, изоструктурные полиморфным модификациям Ga_2Se_3 . В образцах с содержанием галлия до 10 ат.% присутствуют фазы моно- и диселенида германия. Отличительной особенностью кристаллизации стекол системы $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$ является формирование глобул – локализованных областей размером 10–60 мкм с повышенным содержанием кристаллической фазы. Возможной причиной появления глобул является образование, рост, слияние и кристаллизация ликвационных включений. Формирование глобул на стадии закалки расплава определяет микроскопическую структуру стекол.

Исследованы микротвердость, трещиностойкость и устойчивость стекол к абразивному истиранию. При уменьшении содержания селена от 75 до 60 ат.% механические характеристики образцов возрастают. Существенное влияние на устойчивость стекол к истиранию оказывает присутствие кристаллических включений микронного размера. Наиболее пригодными для изготовления стеклокерамических ИК материалов методом контролируемой кристаллизации среди исследованных составов по совокупности физико-химических, оптических, механических свойств и устойчивости к кристаллизации являются стекла $Ga_xGe_{40-x}Se_{60}$, где $x < 15$ ат.%. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70118.

Гидразон на основе витамина В₆ как флуоресцентный сенсор на ионы Zn²⁺ в воде и лекарственных препаратах

Завалишин М.Н., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: zavalishin00@gmail.com

Ионы Zn²⁺ играют важную роль во многих физиологических процессах. Zn²⁺ входит в состав ферментов, катализирующих образование анаболических гормонов, полимеризацию ДНК и РНК, гидролиз белков и сложных эфиров. Помимо физиологической роли, цинк широко применяется в полиграфии, производстве сплавов и аккумуляторных элементов, оцинковке поверхностей. Длительное воздействие высоких концентраций ионов Zn²⁺ оказывает опасное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать ионы Zn²⁺ в сточных водах и биологических образцах, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на ионы Zn²⁺ гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2-метил-3-фууроилкарбогидразона (PLP-2МЗФН).

Синтез гидразона был осуществлен в водном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Гидразон PLP-2МЗФН селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Zn²⁺ (рис.1) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

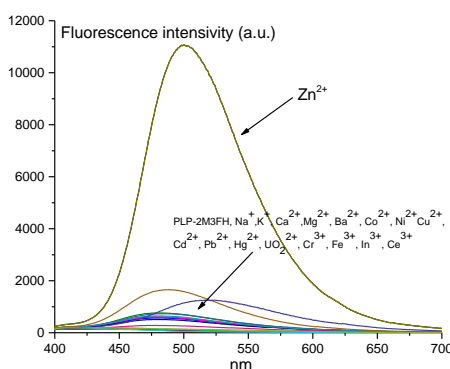


Рис. 1. Флуоресцентные спектры гидразона PLP-2МЗФН (20 μM) с различными катионами металлов (20 μM) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

Предел обнаружения ионов Zn²⁺ в растворе составляет 0.043 μM. Сенсор успешно протестирован на определение ионов цинка в водных растворах и в лекарственном препарате «Цинктерал – Тева».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90160) и совета по грантам Президента РФ (проект № 14.Z56.20.2026-МК).

Секция 4

Олигосахаридные и олиголактидные конъюгаты колхицина как потенциальные GLUT-ингибиторы. Молекулярный докинг

Малеев А.А., Федоров А.Ю., Игнатов С.К.

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

E-mail: maleev.alexandr@yandex.ru

Глюкозные транспортеры (GLUT) – группа мембранных белков семейства SLC2, отвечающих за перенос глюкозы через клеточную мембрану [1, 2]. Белок GLUT1 – однонаправленный белок-переносчик глюкозы, способствует облегченному переносу глюкозы через плазматическую мембрану клеток млекопитающих. Белок GLUT5 – переносчик фруктозы, обладающий селективностью по отношению к фруктозе. В качестве потенциальных GLUT-ингибиторов были исследованы различные молекулы. Но колхицин **1** (рис. 1) и его производные в качестве GLUT-ингибиторов рассмотрены еще не были.

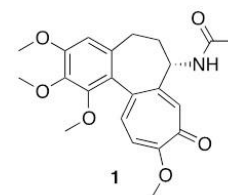
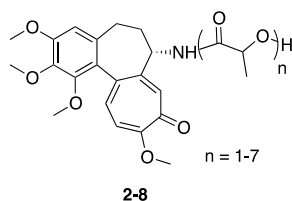
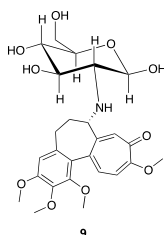


Рис. 1. Колхицин.



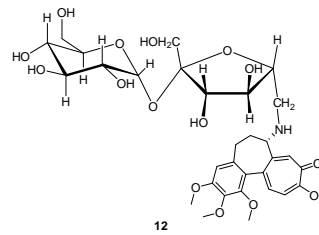
2-8

Рис. 2



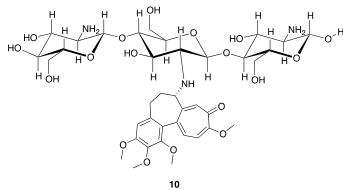
9

Рис. 3



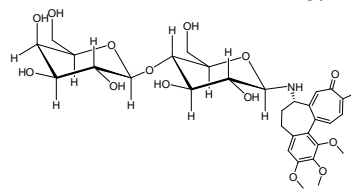
12

Рис. 4



10

Рис. 5



11

Рис. 6

Нами выполнен расчет геометрии связывания и энергий наиболее выгодных конформаций комплексов «белок-лиганд» с целью поиска потенциальных GLUT-ингибиторов среди выборки из 11 колхициновых конъюгатов **2-12** (производных колхицина с фрагментами полилактида **2-8** (рис. 2) и хитозана **9** (рис. 3), **10** (рис. 5), а также конъюгатов колхицина с дисахаридами: лактозой (соединение **11**, рис. 5) и сахарозой (соединение **12**, рис. 4)) методом молекулярного докинга в активном сайте белков GLUT1 и GLUT5.

Список литературы

- [1] Guo H. et al. // Tumor Biology. 2016. V. 37. P. 13751-13761.
 [2] Uldry M., Thorens B. // Pflügers Archiv. 2004. V. 447. P. 480-489.

Применение полимеров на основе акриламида в процессах выделения каучука из латекса

Никитин К.К., Сергеев М.В., Чурилина Е.В.

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Воронеж, Россия

E-mail: @nikitintob@mail.ru

Применение полимеров для выделения каучука из латексов позволяет исключить применение минеральных солей и снизить загрязнение окружающей среды. Среди высокомолекулярных солей наибольшее применение находит водорастворимый катионный полиэлектролит поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид, выпуск которого осуществляется в промышленных масштабах под торговой маркой ВПК-402. Однако его высокая стоимость отражается на себестоимости производимого каучука. Поэтому поиск новых более дешевых коагулирующих агентов, применяемых для выделения каучука из латекса, остается актуальным. Перспективными коагулянтами в этом плане могут оказаться сополимеры N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) с акриламидом (АА).

Сополимеры ДМДААХ-АА получены в водном растворе с применением персульфата аммония в качестве инициатора при температуре 40 °С. Проведение радикальной сополимеризации при разном соотношении мономеров (5 : 5, 7 : 3) позволяет варьировать химический состав коагулянта, изменять его пространственную структуру и заряд, тем самым может повлиять на флокулирующую способность полученных продуктов.

Эффективность коагулирующего действия исследуемых полимеров изучена на выпускаемом в промышленности каучуковом латексе СКС-30 АРК (рис.) и оценивали гравиметрически – по массе образующегося коагулюма и визуально – по прозрачности серума.

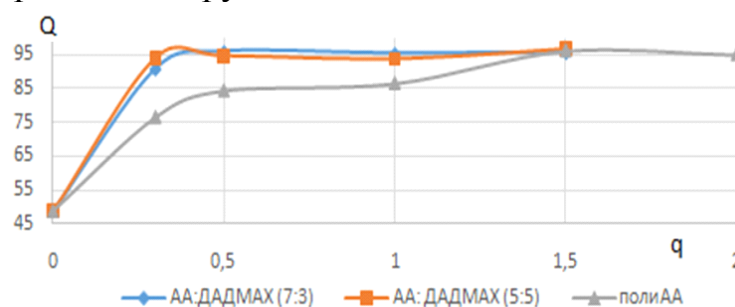


Рис. Влияние расхода коагулянта q (кг/т каучука) на выход образующейся крошки каучука Q (%). (Расход серной кислоты 15 кг/т, температура коагуляции 20 °С).

Таким образом, полнота выделения каучука из латекса достигается при расходе сополимеров ДАДМАХ : АА 0,3-0,5 кг/т каучука, что в 10 раз меньше по сравнению с промышленным ВПК-402.

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1

Органическая, биомедицинская, элементоорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

The chitosan received from bee podmor *apis mellifera* for use in the food industry

Haydarova H.A.¹, Ikhtiyarova G.A.², Jamilova H.K.³, Haydarov A.A.³

¹*Bukhara state university, Bukhara, Uzbekistan*

²*Tashkent state technical university, Bukhara, Uzbekistan*

³*Bukhara engineering Institute of Technology, Bukhara, Uzbekistan*

E-mail: axtam-xaydarov@mail.ru

At the expense of wide beekeeping in our country there is an opportunity to receive raw materials for production of chitin from a bee subpestilence in significant scales. As raw materials for receiving chitin and chitosan from bee the subpestilence of bees can serve. Subpestilence – the bees who died, mainly during a wintering and showered on a beehive bottom. Beekeepers often just throw out it. Chitosan biopolymer represents a product of a deacetylation of chitin and is the most known and to the studied its water-soluble derivatives. On prevalence it concedes only to cellulose and is reproduced in the nature from completely renewable natural raw materials. It is a part of basic fabrics and an external skeleton of arthropods (cancroid, arachnoid), insects, seaweed where is in a complex with mineral salts. Besides these properties biodegradable polymer chitosan is an eco-friendly product. Chitosan is applied in the food industry, in medicine, in agriculture and also to coloring and printing of fabrics.

In this regard, it gives us to researchers the chance to consider honey bees, that is a subpestilence of bees as a new perspective method of receiving chitin and chitosan in Uzbekistan. For researches we used the Dry subpestilence of bees collected after the wintering in the spring before updating of bee family. Raw materials represent black-brown weight with a specific smell [1]. The chemical composition of a natural dry subpestilence of bees is defined. Further we created composite thickeners on the basis of medicines of domestic production chitosan synthesized from a bee subpestilence and a carboxymethyl starch for dairy products. On the basis of chitosan and potato starch films for storage of perishable fruit and vegetables formation of bacteria and to increase the expiration dates allowing to reduce were created. Thus the chitosan synthesized from a bee subpestilence further can be used in the food industry for storage of the fast – spoiling products.

References

[1] Haydarova H.A., Ikhtiyarova G.A., Bakhshillayev A., Haydarov A.A. // Theses of reports the XXIII All-Russian conference of young scientists-chemists (with the international participation). Nizhny Novgorod. April 21 - 23, 2020. P. 224.

Electrocatalytic cascade approach to 2'H,4H-spiro[benzofuran-2,5'-pyrimidines]

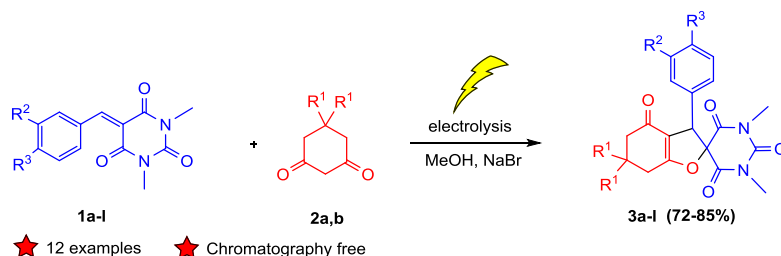
Kalashnikova V.M., Ryzhkova Y.E., Elinson M.N.

*Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**E-mail: p.varvara2001@gmail.com*

Currently, organic electrochemical synthesis is a new useful method with important synthetic and environmental advantages [1]. One of the most valuable electrochemical synthetic methods is electrocatalytic transformation using mediators [2], often carried out in undivided cells. Cascade reactions are also gaining popularity in the synthesis of complex organic chemistry molecules, since they provide multiple transformations through a series of reactions in a single reaction vessel.

Spirobarbiturates have been established to exhibit neuropharmacological effects. They are inhibitors of MMP-13 [3] and dihydroorotate dehydrogenase (DHODase). Recently, 1-phenyl-5,7-diazaspiro[2.5]-octane-4,6,8-trione has been recognized as a tumor necrosis factor-alpha (TNF- α) converting enzyme and matrix metalloproteinase inhibitor and thus, it could be utilized in the treatment of various inflammatory, infectious, immunological or malignant diseases [4].

In this study electrocatalytic cascade transformation of benzylidenearbiturates **1a-l** and cyclohexane-1,3-dions **2a,b** in methanol in the presence of sodium bromide as mediator in an undivided cell results in the formation of tetrahydro-2'H,4H-spiro[benzofuran-2,5'-pyrimidines] **3a-l** in 72-85% yields. This electrochemical process occurs in mild conditions.

Scheme 1. Electrocatalytic cascade assembly of spirobarbituric dihydrofuran **3a**.

This research extends applicability of electrocatalytic cascade reactions, makes them on one-step closer to the ideal synthesis, and is a way for the development of libraries of medicinally relevant structures.

This work was supported by RFBR (Project No. 19-29-08013).

References

- [1] Elinson M.N., Makhova I.V., Nikishin G.I. // *Angewandte Chemie International Edition*. 1988. V. 27. P. 1716.
- [2] Frankle R., Little R. D. // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. P. 2492.
- [3] Kim S.-H., Pudzianowski A. T., Leavitt K. J., Barbosa J., et al. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005. V. 15. P. 1101.
- [4] Duan J., Jiang B., Chen L., Lu Z., Barbosa J., Pitts W.J. // *US Patent Applications*. 2003. 0229084 A1.

An approach to the synthesis of bis(2-(*tert*-butyl)-2*H*-tetrazol-5-yl)-containing heterocycles

Leonkov D.A.¹, Belousov G.K.¹, Zuraev A.V.^{1,2}, Ivashkevich O.A.²

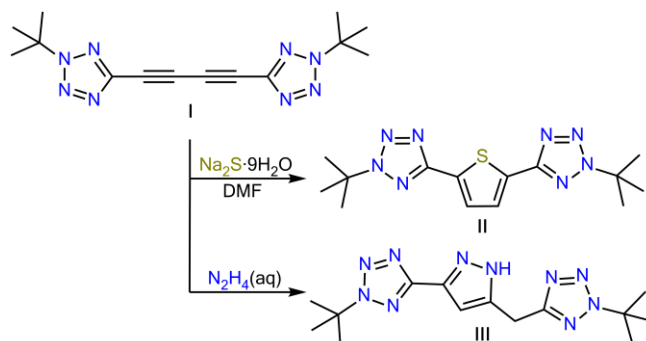
¹ Belarusian State University, Minsk, Belarus

² Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus

E-mail: leonkov.danila@yandex.ru

Today the development of efficient synthetic methods for obtaining functionalized five-membered heterocycles such as pyrazoles, thiophenes etc. is one of important research topics in synthetic organic chemistry, since they have shown interesting pharmacological activities and versatile applications in the synthesis of different compounds. However, up until now there is no data in the literature about the synthesis of 2,5-(tetrazol-5-yl)-disubstituted five-membered heterocycles with one/two hetero atom.

Thus, in the present work we have developed and optimized the methods for synthesis of bis(2-alkyl-2*H*-tetrazol-5-yl)-containing heterocycles using as a precursor 1,4-bis(2-(*tert*-butyl)-2*H*-tetrazol-5-yl)buta-1,3-diyne (**I**). We have demonstrated the effective approach to the preparation of 2,5-bis(2-(*tert*-butyl)-2*H*-tetrazol-5-yl)thiophene (**II**) as well as 2-(*tert*-butyl)-5-((3-(2-(*tert*-butyl)-2*H*-tetrazol-5-yl)-pyrazol-5-yl)methyl)-2*H*-tetrazole (**III**) with high isolated yields (80% and 95% respectively)[1].



The corresponding thiophene (**II**) has been obtained by the reaction between compound (**I**) and $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in DMF medium. Reaction proceeds smoothly under mild conditions at room temperature for 4.5 h. The bis(tetrazol-5-yl)-containing pyrazole (**III**) has been synthesized by the interaction between (**I**) and hydrazine hydrate solution at 80°C for 4.5 h.

Synthesized compounds were characterized with ^1H and ^{13}C NMR, IR and single crystal X-ray analysis.

References

- [1] Belousov G.K., Zuraev A.V. // Tetrahedron Letters. 2019. V. 60. I. 45.

Silver gel based on polyvinyl alcohol and aryloxyphosphazene

Maslennikova V.V., Yudaev P.A., Chistyakov E.M.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia**E-mail: violetta.1998@mail.ru*

Silver nanoparticles are currently the most commonly used antibacterial and antifungal agents in medicine [1, 2]. When they are introduced into polyvinyl alcohol (PVA), gels are obtained, which can be used as wound coverings [3]. However, it is known that silver nanoparticles are highly cytotoxic and also prone to aggregation. Also, glutaraldehyde used for crosslinking PVA is toxic even at its low concentration [4].

In this paper it is proposed to obtain PVA gels, intermolecular cross-linking of which was carried out with nanoscale organo-inorganic aryloxyphosphazene, which contains reactive aldehyde and carboxylic groups (fig. 1). This compound is biologically inert and non-toxic, as well as biodegradable [5], which makes it safe for use in wound healing. Cross-linking of PVA polymer chains is due to the reaction of phosphazene aldehyde groups with PVA hydroxyl groups. The content of silver is ensured by the presence of carboxylic groups in phosphazene, which are able to form the appropriate cynamates. Aryloxyphosphazene and associated silver are not isolated from the gel and, accordingly, do not enter the bloodstream. In addition, in this case, silver is evenly distributed in the gel matrix, does not aggregate and retains its antimicrobial activity.

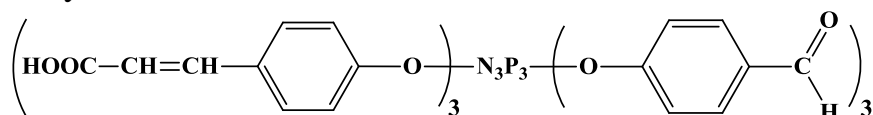


Fig. 1. Chemical structure of aryloxyphosphazene.

It was found that the best properties are polymer containing 4.5 wt % phosphazene. On the basis of such polymer gels were made the degree of swelling in water which after drying is 97%.

References

- [1] Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S., Mei M.L., Li Q., Chu C.H. // International Journal of Nanomedicine. 2020. V. 15. P. 2555.
- [2] Khan T., Yasmin A., Townley H.E. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2020. P. 111156.
- [3] Kumaraswamy S., Patil S.L., Mallaiah S.H. // Journal of Bioactive and Compatible Polymers. 2020. V. 35. № 4-5. P. 435-450.
- [4] Rodríguez-Rodríguez R., Espinosa-Andrews H., Velasquillo-Martínez C., García-Carvajal Z.Y. // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2020. V. 69. № 1. P. 1-20.
- [5] Gleria M., De Jaeger R. // New aspects in phosphorus chemistry V. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. P. 165-251.

Strength properties of chitosan succinamide-based film materials

Mustakimov R.A., Bazunova M.V., Bakirova E.R.

Bashkirian State University, Ufa, Russia

E-mail: robmust@mail.ru

Strength properties of polymer materials are due to the peculiarities of their supramolecular structure, knowledge of the basic parameters of which is necessary to regulate the physical and chemical properties of the resulting materials. Since the physical and mechanical properties of polymer complexes differ from the properties of individual polymers, it is important to assess how the composition of the polymer complex (PC) affects the deformation and strength characteristics of the film material.

The purpose of this work is to study the strength properties (modulus of elasticity and hardness on the Vickers scale) of films based on polymeric complexes of chitosan succinyl (SCTZ), poly-N-vinylpyrrolidone K 29-32 (PVP) and polyethylene glycol 20000 (PEG).

Preparation of films was carried out by a method of watering SCTZ solution or PC on a Petri dish (d = 100 mm). The analysis of surface of the received films was carried out by an indentation method on a dynamic microhardness meter DUH-211S (Shimadzu) with depth of penetration of Vickers indenter 5 μm , time of loading - unloading was equal 5 s. with speed of loading 1.0 mN/s. Indentation results (Table 1) are arithmetic mean measurements of different areas of the sample surface.

Table 1. Strength values of film samples.

SCTZ 1% (d = 0,164 mm)				
C(SCTZ), % mass.	F _{max}	H _{it} (MPa)	E _{it} (MPa)	HV*
1%	10,140	14,626	110,320	1,382
ПК SCTZ- PVP (d = 0,170 mm)				
C(SCTZ)=C(PVP), % mass.	F _{max}	H _{it} (MPa)	E _{it} (MPa)	HV*
1%	10,030	2,575	15,086	0,244
ПК SCTZ-PEG (d = 0,166 mm)				
C(SCTZ)=C(PEG), % mass.	F _{max}	H _{it} (MPa)	E _{it} (MPa)	HV*
1%	10,070	2,086	14,722	0,034

The study found that Hit, Eit, HV* values for PC are several times lower compared to the film materials of individual polymers. SCTZ-PVP and SCTZ-PEG film materials have lower strength values and higher ductility compared to SCTZ pure polysaccharide film.

The work was prepared with the support of RFBR grant, contract No. 20-33-90069\20.

Reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerization of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate in a wide range of conditions

*Tarankova K.A., Grigoreva A.O., Zaitsev S.D.
Lobachevsky State University, Nizhnij Novgorod, Russia
E-mail: csenia7@gmail.com*

Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization allow to control process of polymer synthesis [1]. Fluorinated polymers, in turn, are interesting due to their advantages over hydrogenated analogues: thermal and chemical stability, weather resistance, low surface energies and refractive indices. Long fluoroalkyl chains provide high hydrophobicity that can be used for creating of superhydrophobic surfaces [2, 3].

In this work we describe the main features of RAFT polymerization of HFIPA and the synthesis technique of tailor-made amphiphilic copolymers based on HFIPA and *tert*-butyl acrylate (TBA) with different microstructure in the presence of BTC or polymeric CTA. Homopolymerization of HFIPA is characterized by the linear increase of number-average molar mass with the rise of conversion. Obtained polymers have low polydispersity index. The analysis of molecular-mass characteristics was determined by gel-permeation chromatography (GPC). The effect of various solvents and solvent/monomer (v/v) ratios in initial mixture on the kinetics of the polymerization has been studied. The way of chain propagation in the presence of symmetric trithiocarbonates depends on the synthesis conditions and the structure of the monomer and CTA [4]. The location of trithiocarbonate groups in polymers has been determined experimentally by comparison molecular weight before and after heating with an excess of initiator (AIBN).

PHFIPA-co-PAA copolymers and block copolymers of HFIPA with *tert*-butyl acrylate have been synthesized. Then, copolymerization of HFIPA and TBA in the presence of BTC, PHFIPA-BTC, PTBA-BTC was carried out. The reactivity ratios were determined by using the Fineman-Ross (FR) and Kelen-Tudos (KT) models.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-03-00843).

References

- [1] Barner Kowollik C. // Handbook of RAFT Polymerization. 2008.
- [2] Bruno A. // Macromolecules. 2010. V. 43, P. 10163.
- [3] Enayati M., Abbaspourrad A. // Journal of polymer science, Part A. 2018. V. 56. P. 1684–1694.
- [4] Vishnevetskii D. V. , Chernikova E. V. , Garina E. S. , Sivtsov E. V. // Polymer Science, Series B. 2013. V. 55. P. 515–525.

Synthesis and characteristics of pH-switchable dithiocarbamate RAFT agents

Vlasov A.M., Grigoreva A.O., Zaitsev S.D.

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia

E-mail: eviliys5702@gmail.com

Radical polymerization as a method of synthesis has many positive features such as high speed and relative simplicity of polymerization; wide range of monomers are able to react this way. The worst part of radical polymerization is its molar mass distribution, the dispersion can reach the values of 5, what causes impossibility to control the polymer molar mass. It strongly affects the mechanical properties of polymer and decreases the usability of method. Polymerization using reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) agents has shown great results in solving these problems. Application of this method makes possible to highly control the characteristics of macromolecules.

However, there are some synthetic limitations of RAFT-polymerization relates to selection of certain conditions for polymerization of monomers with different activity in the control way. It complicates synthesis of block copolymers containing LAMs and MAMs simultaneously. The main feature of switchable RAFT-agents is that in dependence on conditions such RAFT-agents can be used in polymerization of a wide range of both MAMs and LAMs.

The aim of this research is the synthesis of pH-switchable RAFT-agents with different structures (Fig. 1.) and their investigation in polymerization of styrene, acrylic acid and vinyl acetate. It was shown that used compounds realize the controlled mechanism of polymerization. It is evidenced by the linear increase in number-average molar mass with the rise of conversion and decrease of dispersity.

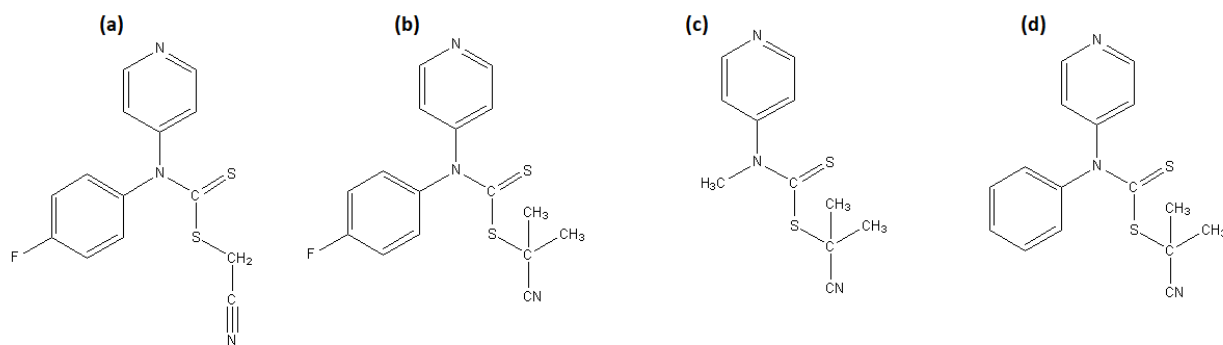


Fig. 1. pH- switchable dithiocarbamate RAFT agents used:

- (a) Cyanomethyl (4-fluorophenyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.
- (b) 1-cyano-1-methylethyl (4-fluorophenyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.
- (c) 1-cyano-1-methylethyl (methyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.
- (d) 1-cyano-1-methylethyl (phenyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-03-00843).

Magnetic gel based on iron and polyvinyl alcohol

Yudaev P.A., Maslennikova V.V., Chistyakov E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: yudaevpavel5@gmail.com

It is known that the main disadvantage of liquid organophosphorus extractants (OPE) is their high toxicity [1]. Therefore, it is necessary to avoid their getting into the environment. This problem can be solved by introducing OPE into the matrix of polymer media. If magnetic particles are added to the polymer together with the extractant, the resulting composite can be easily separated by a magnet from water and/or soil contaminated with heavy or radioactive metals.

To obtain magnetic gels we used acid-resistant finely dispersed iron with particle size of 2-4 microns [2] and dispersed it in water solution of polyvinyl alcohol, after that, polyvinyl alcohol was cross-linked with glutaric aldehyde in the presence of acid.

As a result, a magnetic gel was synthesized with metallic iron evenly distributed in its volume, which was confirmed by microphotographs of cuts of the composite from its various parts. As can be seen in one of such photos, along with finely dispersed metal particles, there are iron aggregates, but their linear size does not exceed 200 microns (fig. 1).

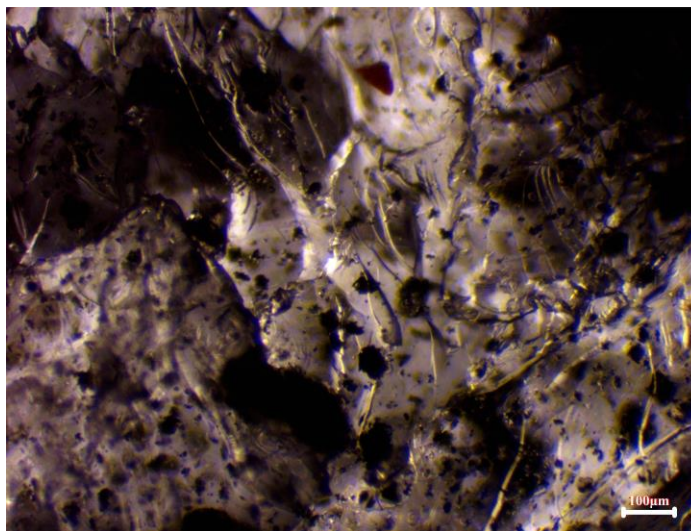


Fig. 1. Image of iron particles in the volume of magnetic gel obtained with the "Levenhuk MED D25T" optical microscope.

In the future it is planned to study magnetic properties of the gel and introduction of OPE into its structure.

References

- [1] Etemad L., Moshiri M., Moallem S.A. // Basic and Clinical Toxicology of Organophosphorus Compounds. 2014. P. 79-118.
- [2] Patent RU 2734552C1 // Bul. №29. 19.05.2020.

Microwave-assisted sequential three-component synthesis of pyrrolyl-substituted chromeno[2,3-c]isoquinolin-5-amines

Yue X., Festa A.A., Voskressensky L.G.

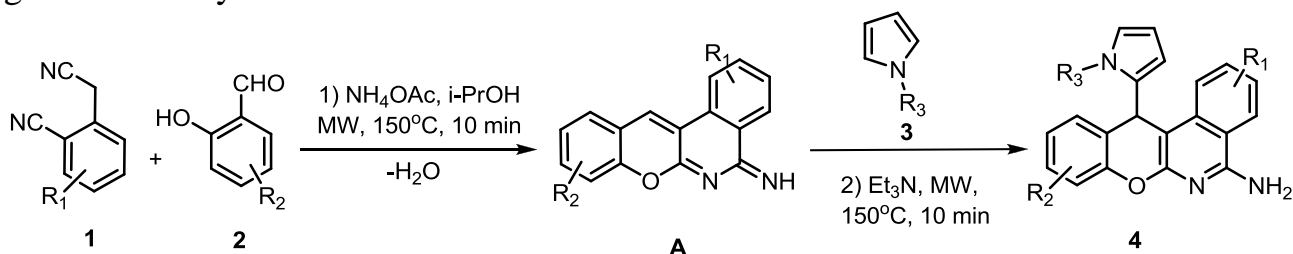
Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia

E-mail: yuexiaoyi6@gmail.com

Multicomponent domino reactions used in syntheses of natural products and complex structure are highly desirable. The anionic domino reaction is the most often encountered domino reaction in literature especially by combining Michael additions and condensation. A number of multicomponent reactions via continuous nucleophilic addition could be successfully used to develop new domino-processes.

Previously we have recently discovered that homophthalonitrile, which is vinylogous to malononitrile, is able to afford chromeno[2,3-c]isoquinolin-5-amines when reacted with salicylaldehyde and nucleophiles such as indole.[1].

In this work, a sequential one-pot domino reaction of homophthalonitrile, salicylaldehydes and pyrroles in basic media results in the formation of novel pyrrolyl-substituted chromeno[2,3-c]isoquinolin-5-amines under MW irradiation. The transformation represents a domino sequence that starts with Knoevenagel condensation, followed by two nucleophilic cyclizations, consecutively forming 2-iminochromene and 5-iminoisoquinoline rings. Michael addition of the pyrrole on the chromene cycle finishes the transformation. The reaction tolerates various homophthalonitriles, salicylaldehydes and pyrroles, producing target molecules with good 45-67% yields.



Scheme. 1. Synthesis of pyrrolyl-substituted chromeno[2,3-c]isoquinolin-5-amines.

This work was supported by the “RUDN University Program 5-100” and RFBR grant (Project No.18-33-20040).

References

[1] Festa A A, Storozhenko O A, Ndoutoume D R B, et al. // Mendeleev Communications. 2014. V. 27 (5). P. 451-453.

**Получение и исследование свойств композиций
хитозан-наночастицы селена**

Акимова Е.С., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: elseakimova@gmail.com

Недостаток элемента селена в организме у населения многих стран мира - одна из причин десятков тяжелых заболеваний, включая сердечнососудистые и онкологические. Поэтому актуальна проблема такой создания формы селена, которая сохранялась бы в пищевых продуктах и легко усваивалась организмом. Известно, что по сравнению с ионными формами, наноразмерный селен менее токсичен и обладает повышенной биодоступностью.

Целью данной работы является получение наноразмерного селена, стабилизированного хитозаном, исследование размеров наночастиц, биосовместимости и антиоксидантных свойств полученных композиций.

Нами были получены композиции хитозан-наночастицы селена с размерами наночастиц селена в них 7-9 нм. В экспериментах на лабораторных животных было выявлено, что организм крыс, получивших данный препарат перорально, оказывает наибольшее сопротивление стрессу в условиях гипобарической гипоксии. Установленные показатели перекисного окисления липидов свидетельствуют о том, что курсовое пероральное трехдневное введение композиции экспериментальным животным сопровождается снижением интенсивности процессов окисления липидов и повышением активности антиоксидантной системы защиты крови организма экспериментальных животных.

Кроме того, было проведено исследование биосовместимости полученной композиции (рис. 1). Наблюдалось равномерное распределение фибробластов человека клеточной линии hTERT BJ-5ta на поверхности пленки, их рост и деление, что указывало на высокую степень адгезии, а также на биосовместимость композиции хитозан-наночастицы селена.

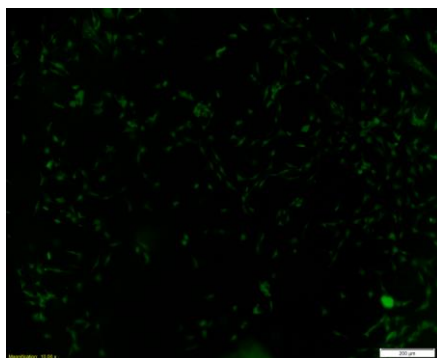


Рис. 1. Фотография пленки композита после 24 часов инкубации фибробластных клеток.

Сравнительный анализ особенностей полимеризации стирола в присутствии моно- и динитронов

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: alisa.ssr@yandex.ru

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП), активно развиваемая в последние десятилетия, является приоритетным направлением синтетической химии высокомолекулярных соединений. Один из оригинальных способов осуществления КРП, обеспечивающий целенаправленный синтез макромолекул с определенными молекулярно-массовыми характеристиками, заключается в использовании спиновых ловушек в качестве источников стабильных радикалов, генерируемых *in situ*.

Основной задачей данной работы является разработка методов контролируемой полимеризации стирола (СТ) в присутствии источников стабильных нитроксильных радикалов, имеющих различное строение. В частности, проведен сравнительный анализ особенностей полимеризации СТ в присутствии моонитронов (С-фенил-N-трет.-бутилнитрона – **ФБН**, 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенил-пропанол-1-N-оксида – **БМФО**) и динитронов (N,N-диметил-глиоксальдинитрона – **МДН**, N,N-дитрет.-бутилглиоксальдинитрона – **БДН**, N,N-дифенилглиоксальдинитрона – **ФДН**). В качестве инициатора полимеризации был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (**ДАК**). Полимеризацию СТ проводили при температуре 90°C, концентрация нитронов 1.5 мол.% и ДАК 1 мол.% по отношению к мономеру.

Показано, что нитроны, как потенциальные источники стабильных нитроксильных радикалов способны регулировать кинетические параметры полимеризации СТ, а также молекулярно-массовые характеристики полимера, за счет образования нитроксидов *in situ*. Так, скорость полимеризации СТ уменьшается в ряду МДН<БДН<ФБН<БМФО<ФДН, что коррелирует со стерическими факторами заместителей при атоме азота. Зависимости молекулярной массы от конверсии полистирола, синтезированного в присутствии как моонитронов, так и динитронов имеют два участка, которые соответствуют формированию высокомолекулярных нитроксидов и реализации обратимого ингибирования. Среди моонитронов контроль полимеризации более выражен с участием ФБН, при этом $M_w/M_n=1.45$. В случае динитронов абсолютные значения M_w/M_n полимеров увеличиваются в ряду БДН<ФДН<МДН. В целом наиболее эффективным регулятором полимеризации стирола среди моонитронов является ФБН, среди динитронов – БДН. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00150).

Тандем "олефинирование по Виттигу-миграция силильной защитной группы" в синтезе предшественника 15-дезоксидельта^{12,14}-простагландина J₂

Альмухаметов А.З., Гимазетдинов А.М., Мифтахов М.С.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: aydar.almuhametov@gmail.com

Работа посвящена синтезу предшественника 15-дезоксидельта^{12,14}-простагландина J₂ **3** из 2-((1*S*,4*R*,5*R*)-5-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)-метил)-4-гидроксициклопент-2-ен-1-ил)ацетальдегида **2** олефинированием по Виттигу с илидом из фосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты, сопровождающегося одновременной миграцией силильной защитной группы с первичного на вторичный гидроксил (схема 1).

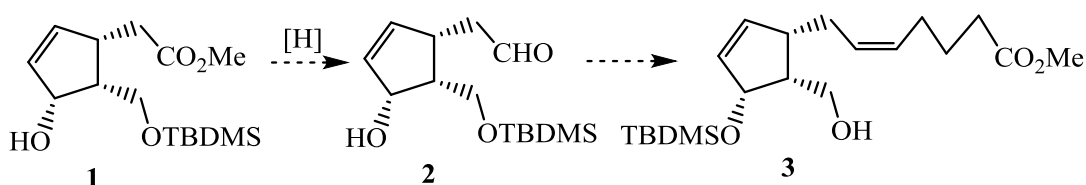
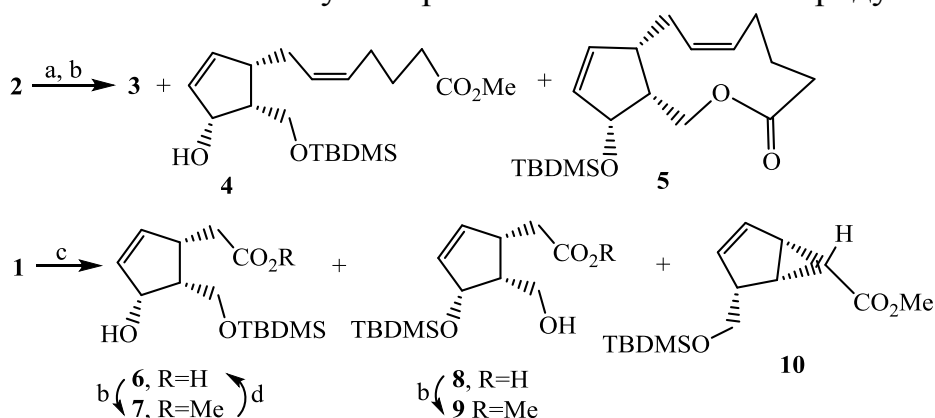


Схема 1

При изучении особенностей миграции силильной защитной группы были обнаружены и описаны нетривиальные варианты макролактонизации и внутримолекулярного циклопропанирования (схема 2). Обсуждены миграционная активность TBDMS-защитной группы некоторых циклопентенолов и возможные пути образования аномальных продуктов.



a) 4 eq. Ph₃P⁺[(CH₂)₄CO₂H]Br⁻, 9 eq. NaHMDS, THF, -78 °C to rt, 1 h;

b) CH₂N₂, Et₂O, ice/water bath, 3 h; c) Base, solvent; d) 3 eq. LiOH, THF, H₂O, rt, 18 h.

Схема 2

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А20-120012090021-4 (АААА-А17-117011910032-4).

**Стабильные O,N-гетероциклические гермилены.
Химические свойства и каталитическая активность**

Арсеньева К.В., Пискунов А.В.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия.
E-mail: kselenia22@gmail.com*

В координационной химии в настоящий момент наблюдается стабильный рост числа исследований в области химии карбеновых лигандов и комплексов металлов на их основе. Соединения данного типа активно используются в самых разных областях химии, включая гомогенный катализ и материаловедение. В настоящей работе представлены кислотно-основные и окислительно-восстановительные превращения новых гетероциклических гермиленов на основе N-замещенных о-аминофенолов. В рамках выполненных исследований продемонстрирована разносторонняя реакционная способность синтезированных металленов по отношению к субстратам различной природы (кислоты и основания Льюиса, сильные восстановители, соединения переходных металлов), а также изучена их каталитическая активность в реакциях цианосилилирования и гидроборирования бензальдегида.

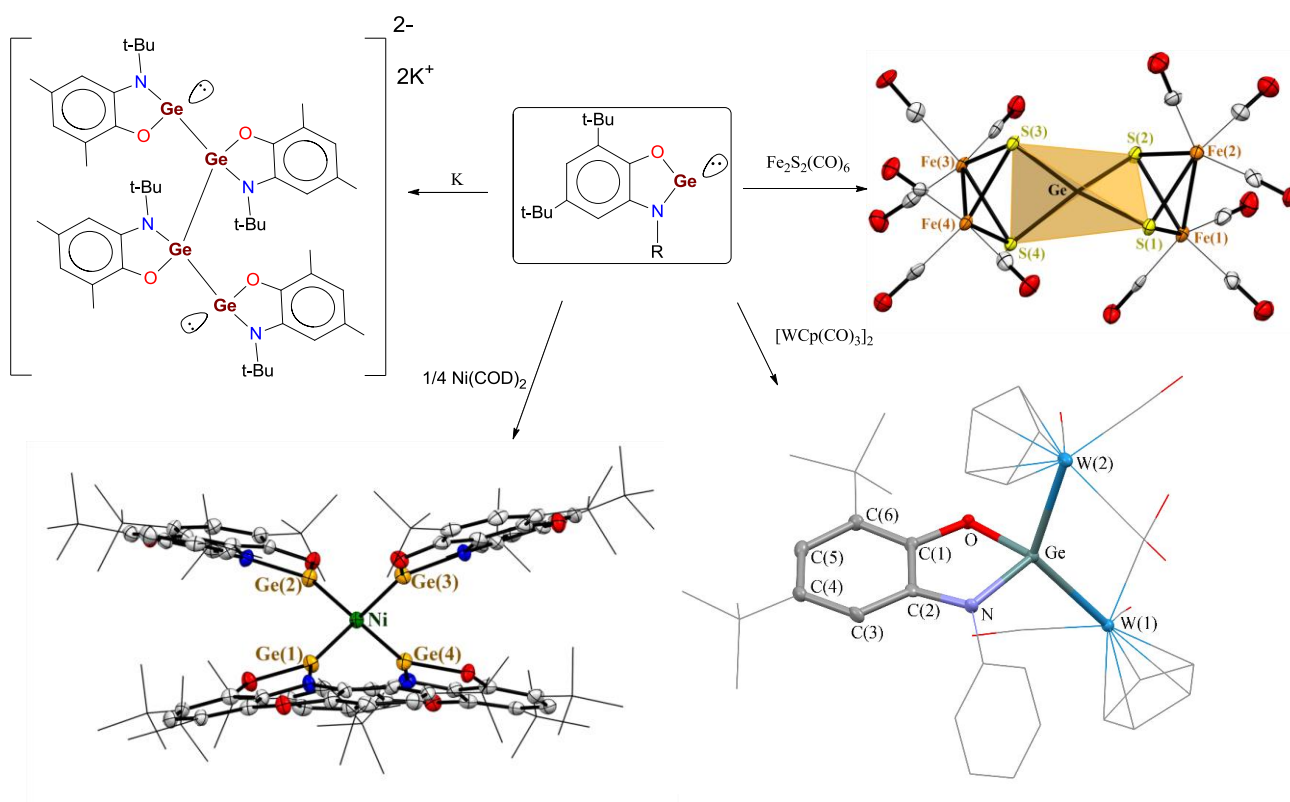


Рис. 1. Некоторые химические свойства о-амидофенолятов германия.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 17-13-01428).

Гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии ПАВ различного строения

Артамонова Н.Е.¹, Грицкова И.А.¹, Ежова А.А.¹, Лахтин В.Г.², Садыков А.И.¹

¹*МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Россия*

²*ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия*

E-mail: artamonova.ne@yandex.ru

Одним из актуальных направлений современной химии является синтез устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размеру. Монодисперсные полимерные микросферы нашли свое применение в различных областях науки и техники: в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеивании, в качестве носителей биологандов в реакциях латексной агглютинации.

В промышленном производстве эмульсионных полимеров существенным недостатком является большой расход эмульгаторов, в связи с чем, проблема очистки сточных вод является весьма важной и актуальной. На сегодняшний день известно, что методом гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, в частности, таких как кремнийорганические ПАВ различного строения, возможно, получить устойчивые высококонцентрированные полимерные суспензии.

В данной работе подробно изучено влияние длины полисилоксановой цепи и количества функциональных групп в составе кремнийорганических ПАВ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации виниловых мономеров. Показаны возможности синтеза функциональных полимерных суспензий с узким распределением по размерам в широком интервале диаметров.

Пример полиметилметакрилатных микросфер, полученных в присутствии кремнийорганического ПАВ.

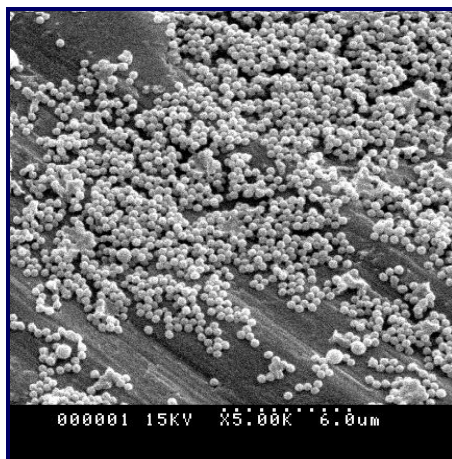


Рис. 1. Микрофотография, полученных полимерных частиц.

**Синтез и строение комплексов олова(IV)
на основе о-иминобензосемихиноновых производных**

Астафьева Т.В.^{1,2}, Барышникова С.В.², Протасенко Н.А.², Поддельский А.И.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: tata1525@mail.ru

Синтезирован ряд комплексов олова (IV), состав которых описывается общей формулой $(n-R(L)O)SnPh_3$ (**1-6**), где n – номер атома углерода в фенольном фрагменте, при котором находится заместитель.

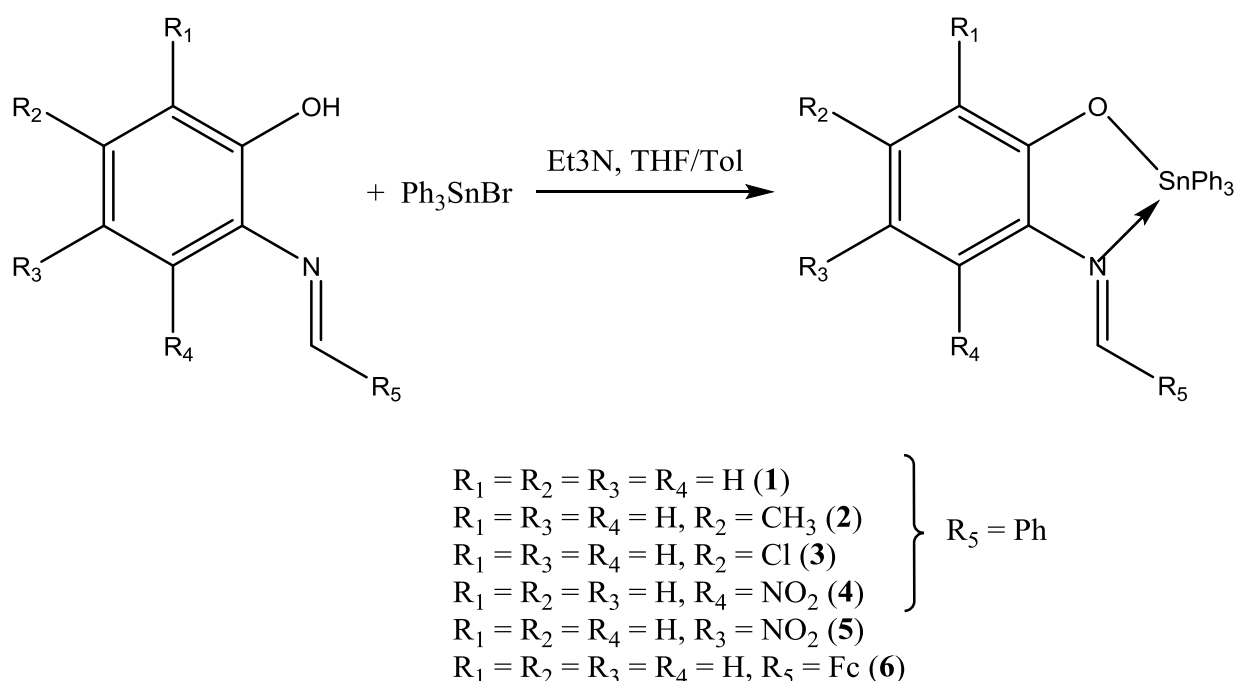


Рис. 1. Синтез о-иминофенолятных комплексов олова (IV).

Молекулярное строение комплексов $(5-Cl(L)O)SnPh_3$ (**2**) и $(5-Me(L)O)SnPh_3$ (**3**) в кристаллическом состоянии подтверждено с помощью РСА. Полученные комплексы **1-6** будут в дальнейшем использованы для исследования данных соединений в реакциях со свободными радикалами с целью получения парамагнитных о-иминобензосемихиноновых производных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00208 А.

Химическое восстановление азометиновых связей у гуанидинсодержащих производных пектина

Ахмедов О.Р.

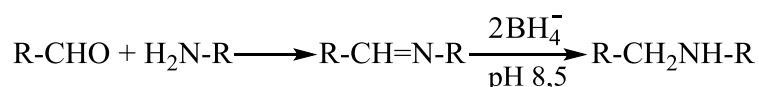
Институт Биоорганической химии АН Республики Узбекистан,

Ташкент, Узбекистан

E-mail: ibchem@uzsci.net

Наиболее применяемым и самым простым методом повышения прочности азометиновой связи в биологически активных системах, состоящих из действующего начала и макромолекулярной матрицы является трансформация их в аминные (-CH₂-NH-) связи путем химического восстановления. Среди применяемых восстановителей азометиновой связи специфическими являются боргидриды. Степень и скорость восстановления азометиновых связей возрастает, если реакция проходит при гомогенных условиях в щелочной среде, в которой замедляется гидролиз боргидридов. Естественно, для осуществления максимальной трансформации азометиновых связей требуется проведение подбора и установление оптимальных условий реакции восстановления (количество боргидрида, величина pH среды, время). При этом важной задачей считается сохранение исходного количества физиологически активных фрагментов в составе полимера. Так, как восстановление азометиновых связей в щелочной среде, будет сопровождаться одновременным их расщеплением.

Для восстановления азометиновых связей между гуанидиновыми группами и диальдегидпектином, первоначально, выяснена скорость отщепления азотсодержащих фрагментов от макромолекулярной цепи в щелочной среде при значениях pH 10 и 8.5. Результаты проведенных исследований показали, что скорость отщепления гуанидиновых групп различна и определяется величиной основности pH среды. Например, в щелочной среде со значением pH 10 в течение 2-12 ч уменьшение гуанидиновых групп в производных пектина составило 30.3-71.5%, а при pH 8.5 всего 22.1-57.0%. На основе полученных результатов восстановление -C=N- связей у гуанидинсодержащих производных пектина, проводили при pH 8.5 в течение 2-12 ч и небольшом избытке боргидрида (2 моль ВН₄⁻ на каждое элементарное звено с азометиновой связью) по следующей схеме:



Установлено, что химическое восстановление азометиновых связей в образцах продолжительностью 2-5 часов не приводит к их полной стабилизации. Причиной являлась недостаточная продолжительность реакции. Для осуществления полной стабилизации азометиновых связей у гуанидинсодержащих производных пектина при участии боргидрида натрия продолжительность времени реакции должна составлять не менее 10 часов.

Реакционная способность комплекса магния, содержащего пространственно затрудненный аценафтен-1,2-диимин

Базанов А.А., Москалев М.В., Разборов Д.А., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: V.Andrey2010@yandex.ru

Ранее было установлено, что соединение магния, содержащее *dpp-bian* (1,2-бис[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино]аценафтен), способно восстанавливать бензофенон с образованием димерного продукта. В образовавшемся димере металлоцентры соединены бензпинаколятным фрагментом, сформированным путем димеризации анион-радикалов бензофенонкетила [1]. Нами продемонстрировано, что использование пространственно затрудненной лигандной системы *dbhmp-bian* (1,2-бис[(2,6-дифенилгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) в аналогичной реакции не приводит к бензпинаколятному соединению (Рис. 1).

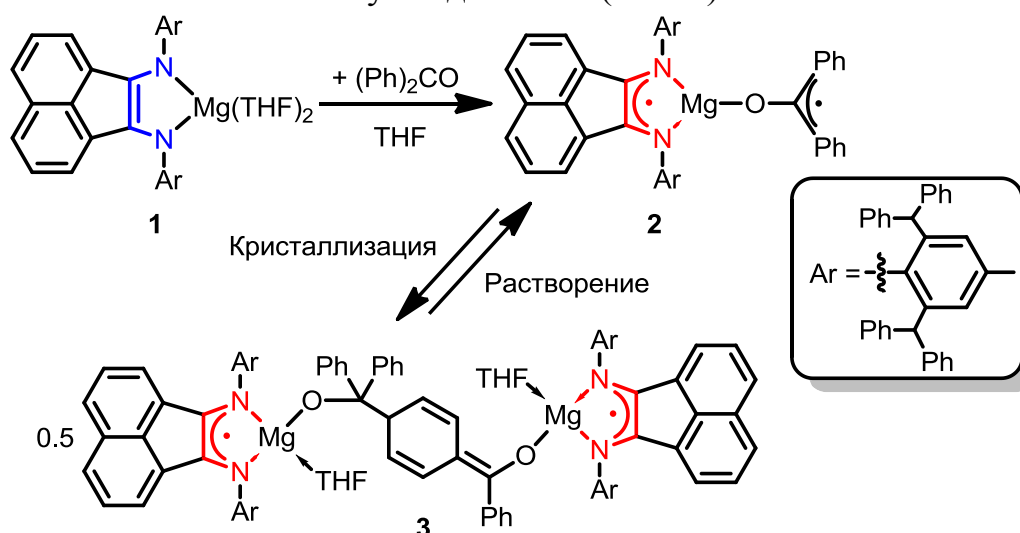


Рис. 1. Взаимодействие *dbhmp-bianMg(THF)₂* с бензофеноном.

Здесь, подобно аналогу (*dpp-bian*)Mg(THF)₃ происходит одноэлектронный перенос с комплекса **1** на субстрат, приводя к образованию бирадикала **2**, который в дальнейшем димеризуется при кристаллизации в продукт **3**. Однако, в данном случае димер **3** представляет собой не пинаколятный комплекс, а продукт C–C сочетания между карбонильным атомом углерода одной молекулы **2** и *para*- атомом углерода фенильной группы фрагмента –OСPh₂ другой молекулы **2**.

Список литературы

[1] Fedushkin I.L., Skatova A.A., Cherkasov V.K. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 5778-5783.

**Влияние реологических характеристик растворов натриевой соли
сукцинила хитозана на некоторые свойства материалов,
получаемых из этих растворов**

Бабунова А.А., Смирнов А.В.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: annushka030898@gmail.com

Полимеры широко применяются в биотехнологии и медицине и используются для решения биомедицинских проблем, таких как создание эффективных систем доставки лекарств, конструирование биосенсоров, применение в тканевой инженерии и т.п. Чаще всего предпочтение в данных вопросах отдают природным полимерам, например, хитозану в солевой форме. Он имеет большой потенциал за счет своих полиэлектролитных свойств, а также высокой адсорбционной способности, биodeградации, биосовместимости и низкой токсичности. Наличие гидроксильных и аминогрупп позволяет модифицировать молекулу хитозана путем введения различных функциональных заместителей, получая при этом отличающиеся по свойствам производные, что значительно расширяет области применения данного биополимера, благодаря возможности направленного изменения его свойств.

Водорастворимые при значениях рН близких к нейтральному производные хитозана обращают на себя высокое внимание благодаря возможности их использования в разных областях химии и биологии. Универсальность и широкие возможности применения водорастворимых производных хитозана делают их интересными и актуальными объектами исследования.

Натриевая соль сукцинила хитозана является производным хитозана, которое способно к образованию гидроколоидов в водной среде, обладающих антиоксидантными, пленкообразующими свойствами. При этом он не обладает токсичностью и аллергенностью, и прекрасно совместим с другими ингредиентами. Целью данной работы стало изучение влияния реологических характеристик растворов натриевой соли сукцинила хитозана на структурно-механические свойства материалов, получаемых из этих растворов.

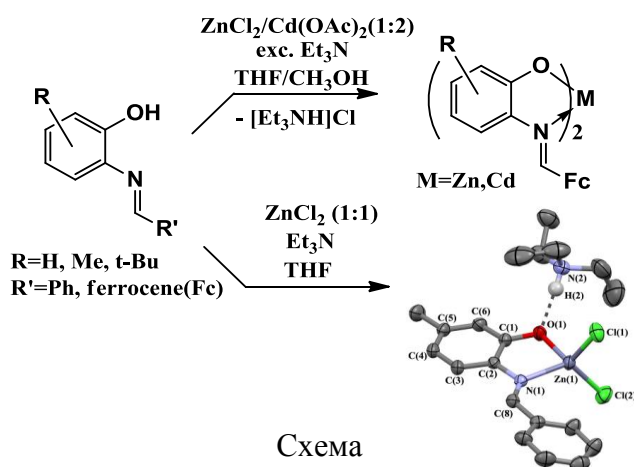
В зависимости от условий получения, гидрогели, сформированные на основе натриевой соли сукцинила хитозана, проявляют различные транспортные и реологические свойства. Изучаемые нами биополимерные композиции и их смеси, как и большинство структурированных систем, относятся к неньютоновским системам, вязкость которых зависит от напряжения сдвига и градиента скорости. При проведении осцилляционных измерений с определением временной зависимости установлены условия восстановления структуры образцов гелей на основе сукцинила хитозана. Полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия получения полимерной основы лекарственных форм на основе сукцинила хитозана.

Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с фенол/ферроцен-содержащими основаниями Шиффа

Барышникова С.В., Протасенко Н.А., Поддельский А.И.
 ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
 Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
 E-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

Изучение процессов взаимодействия свободных радикалов с комплексами металлов, содержащих о-иминофенолятные лиганды является весьма перспективным как с фундаментальной точки зрения, т.к. позволит осуществить взаимопревращения различных классов лигандов (о-иминофенолят и о-иминосемихинолят) в координационной сфере металла, так и с точки зрения прикладных исследований, т.к. на основе данного класса реакций появляются перспективы разработки методов синтеза функционализированных редокс-активных лигандов о-хинонового типа, имеющих различные функциональные группы при атоме азота, получение которых классическими методами затруднительно.

В ходе работы были получены комплексы цинка(II) и кадмия(II) с фенол/ферроцен-содержащими основаниями Шиффа (о-иминофенолятами), изучены их физико-химические свойства (ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, РСА) (Схема 1). Установлено, что такие обменные реакции в присутствии основания в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов и условий реакции могут приводить к различным типам продуктов. Показано, что взаимодействие полученных комплексов Zn(II) с AIBN при нагревании протекает без наблюдения спектра ЭПР, что возможно, обусловлено перегруппировкой нестабильного о-иминосемихинонового аддукта с образованием нового диамагнитного о-иминофенолята и выделением водородного радикала, который реагирует со средой в растворе.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00208 А.

Двумерная спектроскопия ЯМР DOSY как метод определения молекулярных масс производных *o*-бензохинонов в растворе

Беликов А.А., Шавырин А.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
E-mail: belikov@iomc.ras.ru

ЯМР-спектроскопия широко используется для исследования структуры и свойств различных молекул. Современная спектроскопия ЯМР позволяет определить коэффициент диффузии вещества в растворе и этот параметр может быть связан с молекулярной массой.

В данной работе мы исследовали зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы для ряда производных 3,5-, 3,6- замещенных *ortho*-бензохинонов, пирокатехинов и их комплексов с металлами. Коэффициент диффузии определяли по двумерным спектрам ЯМР - DOSY (Diffusion-Ordered-Spectroscopy). ЯМР-спектры фиксировали в дейтерированном хлороформе или бензоле. В качестве эталона для корректировки значения коэффициента диффузии использовали нафталин.

Были зафиксированы и обработаны двумерные DOSY спектры для исследуемых молекул. Полученные из спектров коэффициенты диффузии соотнесли с их молекулярной массой. В результате была получена зависимость коэффициента диффузии D от молекулярной массы для ряда соединений.

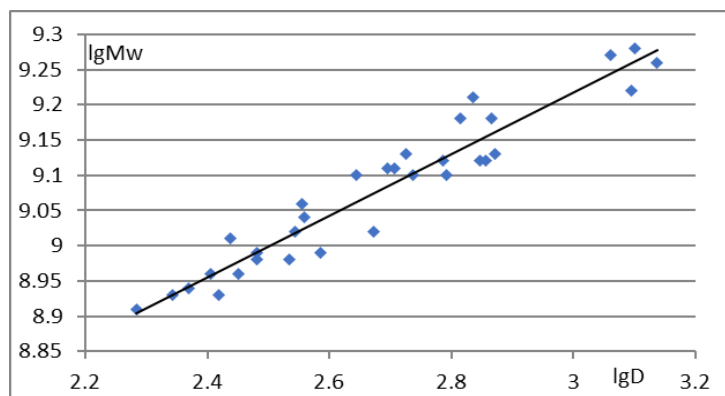


Рис. 1 Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы.

Данная зависимость может быть использована для определения молекулярных масс новых продуктов и исследования процессов ассоциации/координации в растворе. Данные результаты могут применяться при определении строения новых производных 3,5-, 3,6- замещенных *ortho*-бензохинонов и пирокатехинов, особенно, если возможно присоединение одного или двух лигандов к металлу, образование димерных, тримерных производных и т.д.

Синтез металлофталоцианинов типа шар и изучение их спектральных и каталитических свойств

Беликова А.А., Ерзунов Д. А., Вашурин А. С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: 89051065598@mail.ru

Как известно, свойства фталоцианиновых молекул зависят от природы, размера и строения периферического заместителя, а также от наличия или отсутствия центрального атома металла. По сравнению с мономерными аналогами, во фталоцианинах типа шар наблюдается большее взаимодействие между макрокольцами, что отражается на свойствах [1]. Поэтому такие соединения имеют перспективное применение в полупроводниках, жидких кристаллах, нелинейной оптике, солнечных элементах.

В работе представлен синтез комплексов кобальта и цинка в качестве центрального металла и фталоцианинов с периферическими заместителями R1 и R2 (рис. 1). Выбор данных металлов обусловлен их перспективными каталитическими свойствами. В заместителях бензольные кольца связаны гибко за счет кислородных мостиков, что обуславливает их высокую подвижность.

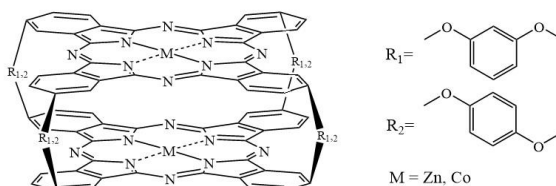


Рис. 1. Строение фталоцианинов типа шар цинка и кобальта с бензольными фрагментами в качестве периферического заместителей.

Все комплексы фталоцианинов были синтезированы, используя методику, указанную в литературе [2]. Затем соединения были выделены из реакционной смеси, очищены и было доказано их строение с помощью электронной спектроскопии поглощения, масс- и ИК-спектрометрических методов анализа.

Были изучены спектральные свойства полученных соединений. Рассчитаны коэффициенты экстинкции. Каталитические свойства полученных соединений были изучены на примере реакции окисления диэтилдитиокарбомата натрия. Определены кинетические параметры процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект № 17-73-20017-П.

Список литературы

- [1] E. Kaki, A. Altindal, B. Salih, O. Bekaroglu // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 8293-8299.
 [2] Odabas Z., Koc I., Altindal A., Ozkaya A.R. et al. // Synth. Met. 2010. V. 160. P. 967-977.

Получение микроэмульсий на основе водных растворов полимера и ПАВ в микрофлюидных устройствах

Безруков А.Н., Беспалова М.С., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: mashabespalova@mail.ru

Микрофлюидика – перспективное направление научных исследований, предметом которой является изучение физико-химических процессов, протекающих внутри каналов размером от нескольких десятков до сотен микрон. Микрофлюидика обладает рядом преимуществ по сравнению со многими традиционными «макроскопическими» технологиями, благодаря дополнительным возможностям направленного регулирования процессов в микромасштабе.

В данной работе было осуществлено получение микроэмульсий на основе водных растворов полимера и ПАВ в микрофлюидных устройствах с размерами каналов 50-200 мкм. В качестве дисперсионной среды использовали тетрахлорметан, в качестве дисперсной фазы – водные растворы полиакриловой кислоты и цетилтриметиламмоний бромида. Используемые в работе микрофлюидные устройства были изготовлены из полидиметилсилоксана методом фотолитографии. Размер капель был определен методом оптической микроскопии путем анализа цифровых фотографий.

Экспериментальные результаты представлены в Таблице 1. Как видно из таблицы, уменьшение размера капли микроэмульсии со 100 до 70 мкм (№1 и 2) достигается путем изменения геометрии и размера микроканала. Последующее уменьшение диаметра капли до 15 мкм связано с изменением объемного расхода дисперсной фазы в центральном канале микрофлюидного устройства.

Таблица 1. Зависимость размеров капель от условий работы системы.

№	Дизайн канала микрофлюидного «чипа»	Размер канала микрофлюидного «чипа» (мкм)	Соотношение расходов компонентов системы (мкл)	Размер капель (мкм)
1	Линейный	100	0,7:15	100
2	Змеевидный	200	0,7:15	70
3	Линейный	50	0,5:15	15

Как видно из таблицы, варьирование формы микроканалов и объемных расходов дисперсной фазы и дисперсионной среды позволяет осуществлять воспроизводимое получение монодисперсных капель растворов полимера и ПАВ в диапазоне размеров от 15 до 100 микрон.

Гетеролептические комплексы переходных металлов на основе *o*-хиноновых и дииминовых лигандов: синтез, строение, свойства

Биткина В.О., Пашанова К.И., Пискунов А.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: Vlada-bit@ya.ru, pashanova@iomc.ras.ru

Серия новых гетеролептических координационных соединений переходных металлов 10 группы (Ni, Pd) была синтезирована (рис. 1, на примере Pd) на основе 2,2'-дипиридила и функционализированных пространственно-затрудненных лигандных систем *o*-бензохинонового типа. Состав металлокомплексов определен методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом. Молекулярное строение производных Ni и Pd, обладающих плоскоквадратным строением координационного полиэдра, установлено при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Посредством электронной спектроскопии поглощения было оценено влияние заместителя в *o*-бензохиноновом лиганде на спектральное поведение комплексов Ni и Pd, демонстрирующих сольватохромный эффект и высокое поглощение в ближнем ИК- и видимом диапазонах.

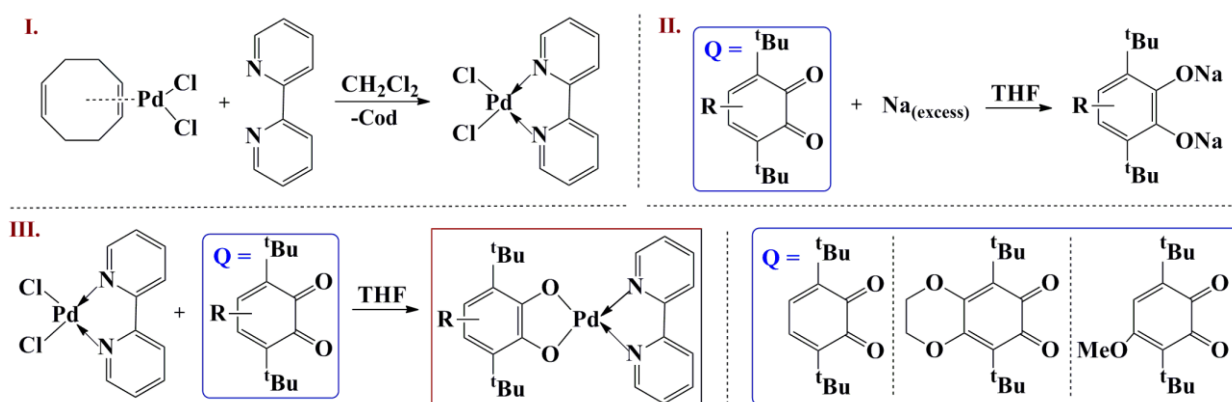


Рис. 1. Схема синтеза комплексов Pd.

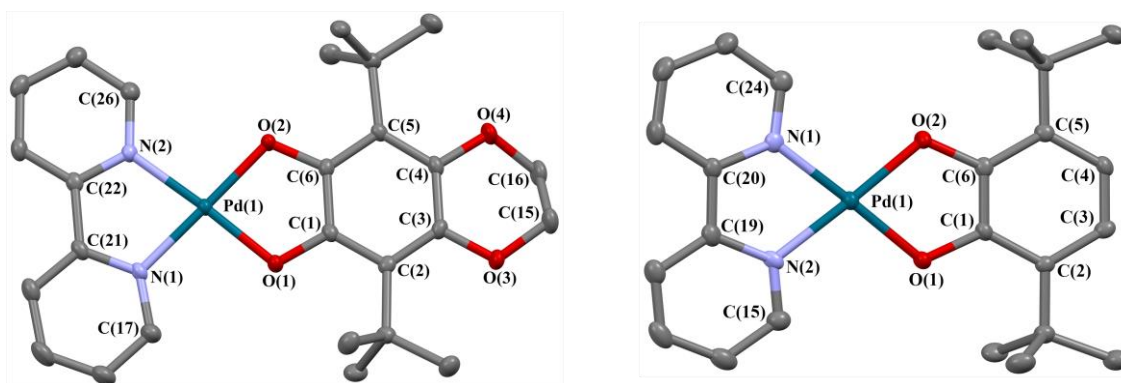


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов Pd.

Фталоцианинаты Mg(II), Al(III), Zn(II) с (фенил/циклогексил)феноксифрагментами. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства

Ботнарь А.А., Домарева Н.П., Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: anna.filippova96@gmail.com

Металлокомплексы на основе фталоцианинового макрокольца являются достаточно перспективными для использования в фотодинамической терапии ввиду низкой токсичности, высокой химической и фотохимической стабильности, высокого терапевтического эффекта. Наличие объёмных периферических заместителей во фталоцианине сводит к минимуму тенденцию образования агрегатов π - π -типа, которые значительно уменьшают флуоресцентные характеристики.

В работе синтезированы комплексы фталоцианина, включающие ионы магния, алюминия, цинка, с R-феноксизаместителями и изучены их спектральные и флуоресцентные характеристики.

Для синтеза соединений выбран метод темплатного сплавления замещенного фталонитрила с солями соответствующих металлов в присутствии мочевины. Процесс осуществляли до затвердевания плава. После полученный продукт был очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента использовали хлороформ. Чистоту фракций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии и электронных спектров поглощения. Целевые продукты получены с выходом порядка 60 %. Доказательство структуры и состава синтезированных соединений осуществляли с помощью элементного анализа, ИК-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Изучены спектральные характеристики фталоцианинатов. Установлено, что для исследуемых фталоцианиновых комплексов положение максимума поглощения не зависит от периферического заместителя. Для металлокомплексов в ряду Zn-Mg-Al наблюдается батохромное смещение полосы поглощения.

Рассмотрены люминесцентные свойства для макроциклов. В качестве флуоресцентных характеристик для полученных соединений рассчитаны квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресценции. Установлено, что наибольшие люминесцентные свойства проявляют комплексы на основе магния, что обусловлено малым атомным весом металла-комплексообразователя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез и свойства комплексов неодима с R-феноксифталоцианинами различного состава

Бычкова А.Н., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com*

Фталоцианины являются важными объектами фундаментальных исследований и практических приложений. Этот класс функциональных красителей благодаря уникальным оптическим свойствам, высокой химической и термической устойчивости, может использоваться в медицине, например, при диагностике и лечении некоторых онкологических заболеваний. Перспективными областями применения металлофталоцианинов являются органические светоизлучающие устройства, жидкокристаллические дисплеи и фотопроводники. При химической модификации периферии фталоцианинового макроцикла путем введения феноксильных заместителей возможно решение таких основных проблем, как низкая растворимость и агрегация. Наличие аксиальных лигандов в составе комплекса с фталоцианином и высокая координационная способность лантаноидов улучшает растворимость целевых комплексов. Отличительными особенностями редкоземельных металлов являются высокие координационные числа и образование комплексов различного состава с фталоцианинами. При синтезе металлофталоцианинов часто образуется смесь соединений, что затрудняет выделение и снижает выход целевых продуктов. Данная работа посвящена оптимизации методов получения и выделения ряда комплексов R-феноксифталоцианинов с неодимом.

Синтез осуществляли темплатной конденсацией 4-(4-(бензилокси)фенокси)фталонитрила / 3-(4-бензилфенокси)фталонитрила с солями неодима (хлорид, ацетат и ацетилацетонат) в мольном соотношении 3:1 в кипящем *изо*-амиловом спирте в присутствии ДБУ. Разделение продуктов проводили на хроматографической колонке на силикагеле. Преимущественным продуктом синтеза является двухпалубный комплекс неодима. Идентификацию полученных соединений осуществляли с помощью электронной спектроскопии поглощения, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Изучено влияние введения периферических и непериферических заместителей и природы соли на выход целевых продуктов. Изучены спектральные характеристики комплексов в хлороформе, ТГФ, ДМФА. Установлено, что при использовании в качестве темплата ацетилацетоната неодима происходит увеличение выхода целевых комплексов по сравнению с хлоридом и ацетатом. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Влияние строения поли(алкил)акрилатного радикала роста и *n*-хинона на возможность протекания контролируемой радикальной полимеризации

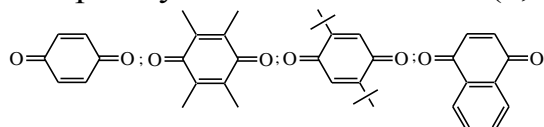
Вавилова А.С., Калинина Е.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

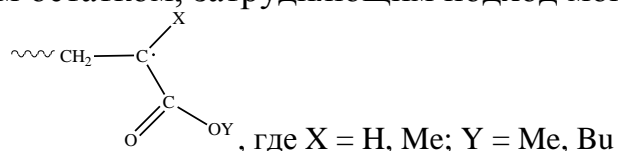
E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

p-Хиноны, способные образовывать в условиях полимеризации стабильный радикал *in situ*, используются в качестве агентов контролируемой радикальной полимеризации. Изучена полимеризация алкил(мет)акрилатов: метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА) и бутилакрилата (БА) в присутствии радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и *p*-хинонов различного строения: бензохинона (БХ), нафтохинона (НХ), дурухинона (ДХ) и 2,5-ди-трет-бутил-*p*-бензохинона (2,5-ДТББХ).



Кинетика полимеризации ММА хорошо согласуется с ингибирующим действием *n*-хинона: слабый ингибитор ДХ существенно не изменяет скорость полимеризации, НХ и 2,5-ДТББХ снижают начальную скорость полимеризации, в случае НХ гель-эффект сохраняется, с 2,5-ДТББХ процесс проходит в безгелевом режиме, сильный ингибитор БХ сильно замедляет полимеризацию. Полимеры, синтезированные на основе перечисленных *p*-хинонов, выступают в качестве макроинициаторов (МИ) пост-полимеризации. Наблюдается увеличение глубины превращения, молекулярно-массовое распределение (ММР) сдвигается в сторону больших молекулярных масс (ММ).

В случае полимеризации БМА вид кинетических кривых сопоставим с кинетикой полимеризации ММА. Однако полибутилметакрилат не проявляет себя в качестве МИ пост-полимеризации, что, вероятно, связано с более объемным спиртовым остатком, затрудняющим подход мономера к МИ:



НХ и БХ замедляют полимеризацию менее объемного БА по сравнению с неингибированным процессом, в случае НХ замедление длится 3 часа, БХ – 15 часов, что соответствует их ингибирующей способности, далее скорость возрастает. Полибутилакрилат, синтезированный в присутствии НХ, позволяет осуществить пост-полимеризацию с высокой скоростью, ММР сдвигается в сторону больших ММ, что указывает на контролируемый режим процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90090.

Получение и исследование композиций наночастицы платины-хитозан

Васильева П.С., Апрятина К.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: gohy@mail.ru

Востребованной областью исследований в химии является синтез противоопухолевых лекарств. Препараты платины до сих пор остаются базисным компонентом химиотерапии, несмотря на серьезные ограничения в виде их токсичности и резистентности клеток опухолей. С целью снижения их токсичности и увеличения биосовместимости, актуальна разработка новых модифицированных комплексов платины.

Перспективен синтез наночастиц платины стабилизированных хитозаном, который является биоразлагаемым, биосовместимым, нетоксичным полисахаридом. Цель работы: формирование наночастиц платины в растворе хитозана и исследование свойств полученных композиций, с целью их последующего использования в составе противоопухолевых средств.

Наночастицы платины получали в водно-кислотном растворе хитозана при введении восстановителя борогидрида натрия в процессе УФ-облучения. Кинетика формирования наночастиц была исследована спектрофотометрическим методом по возникновению и нарастанию полос плазмонного поглощения в области длин волн 215 нм, характерной для наночастиц платины. Полное их формирование происходит за 130 минут. Устойчивые во времени дисперсии наночастиц платины получают в водных уксуснокислых растворах хитозана.

Для определения рабочих температур применения композиций были исследованы их теплофизические свойства. Наблюдали снижение температуры стеклования с 132.92°, характерной для чистого полимера, до 112.31°, характерной для композиций наночастицы платины-хитозан.

Противоопухолевая активность композиций была исследована *in vivo* на крысах линии Вистар с привитыми опухолями штамма РС – 1 (альвеолярный рак печени). Наблюдалось уменьшение размеров опухолей после периодического перитуморального введения композиции наночастицы платины–хитозан в течение 3 недель, что доказывает ее противораковую эффективность.

Исследование влияния добавок углеродных нанотрубок на физико-механические свойства композитных полиуретановых покрытий

Власов Р.Р., Рябов С.А.

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

E-mail: vlasovruslan.hs@yandex.ru

В настоящее время полимерные материалы широко применяются в самых разных отраслях хозяйства и промышленности. В связи с развитием науки и техники к ним предъявляются все более высокие требования, многим из которых индивидуальные полимеры уже не удовлетворяют. Создание композитов на основе последних позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства получаемых материалов. Одним из перспективных направлений исследований в данной области является создание композиционных материалов на основе полимеров с добавлением углеродных нанотрубок (УНТ).

В ходе настоящей работы были впервые исследованы физико-механические свойства полимерных композиций на основе полиуретанового связующего, полученного при взаимодействии гидроксил-функционализированной акриловой смолы Setalux DA 160 и алифатического полиизоцианата Desmodur N75, с добавлением различных малых количеств углеродных нанотрубок (УНТ) и функционализированных углеродных нанотрубок (фУНТ). Образцы покрытий получали путем нанесения смеси вышеуказанных компонентов на тефлоновую подложку и дальнейшего затвердевания материала в течение трех дней.

Анализ получаемых образцов проводили на разрывной машине Roell/Zwick Z005 и ротационном абразиметре Taber 5135.

Было доказано увеличение прочности покрытий на 254%, 159%, 151% и 129% при добавлении 0,005% спиртовых фУНТ, 0,01% нативных УНТ, 0,001% МДЭА фУНТ и 0,001% ТЭА фУНТ соответственно.

Было доказано увеличение эластичности покрытий на 546%, 479% и 452% при добавлении 0,005% нативных УНТ, 0,01% ТЭА фУНТ и 0,01% МДЭА фУНТ соответственно.

Было доказано уменьшение потери массы покрытий после проведения испытаний на устойчивость к истиранию на 24,4%, 16,3%, 12,8% и 10,5% при добавлении 0,005% спиртовых фУНТ, 0,01% нативных УНТ, 0,001% МДЭА фУНТ и 0,001% ТЭА фУНТ соответственно.

Таким образом, было доказано, что добавление углеродных нанотрубок оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полиуретановых композитных покрытий, и тем самым расширяет спектр применения подобных материалов.

Радикально иницируемая сополимеризация *n*-бутилметакрилата и стирола в присутствии металлокомплексных соединений железа

Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Колесов С.В.

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru, gip@anrb.ru

Ранее было показано, что использование металлокомплексных соединений (МК), в том числе и металлоценов в составе иницирующей системы совместное с радикальным инициатором оказывает влияние на процесс сополимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) [1] и сополимеризации ММА и *n*-бутилметакрилата (БМА) [2]. В данной работе изучено влияние ферроцена (ФЦ), дикарбонила димера циклопентадиенил железа (ДДЦЖ) и трикарбонила циклооктатетраена железа (ТЦЖ) на процесс сополимеризации Ст и БМА, инициированного пероксидом бензоила (ПБ).]

Были рассчитаны значения констант сополимеризации БМА и Ст. Имеющиеся в литературе данные по радикальной сополимеризации БМА и Ст свидетельствуют о том, что данные мономеры отличаются по своей относительной активности в реакции сополимеризации [3]. В присутствии ФЦ в составе иницирующей системы приводит к изменению относительной активности Ст и БМА. А введение ДДЦЖ и ТЦЖ значения констант скоростей сополимеризации r_1 и r_2 значительно понизились по сравнению с сополимеризацией инициированной только ПБ. Уменьшение температуры процесса на 10°C при введении ФЦ в иницирующую систему, значения констант r_2 изменяются практически в 2 раза, а r_1 не изменилась. В присутствии других систем ДДЦЖ-ПБ и ТЦЖ-ПБ значения r_2 не изменились, а r_1 несколько повысилась. Предполагаем, что это связано с участием в процессе двух типов активных центров (свободно-радикальных и координационных). А изменение температуры процесса вносит изменение вклада этих центров полимеризации. Природа МК оказывает влияние на реакционную способность координационных активных центров и, следовательно, на значения констант r_1 и r_2 . Таким образом, МК, а также их лигандное окружение оказывают влияние на процесс синтеза сополимеров БМА-Ст и значения констант скоростей сополимеризации. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90095.

Список литературы

- [1] Sigaeva N.N., Spirikhin L.V., Galimullin R.R., Glukhov E.A., Kolesov S.V. // Polymer science. B. 2019. V. 61. № 3. P. 231-239.
- [2] Galimullin R.R., Sigaeva N.N., Glukhov E.A., Spirikhin L.V., Kolesov S.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. P. 1223-1231.
- [3] Burnett G.V., Evans P., Melville H.W. // Transaction of the Faraday Society. 1953. V. 49. P. 1096-1104.

**О некоторых особенностях диффузии лекарственных веществ
из пленок сукцинамида хитозана**

Галина А.Р., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: alfiya.galina.chem@gmail.com

В последние годы особую важность среди полимерных материалов медицинского назначения приобретает создание различных покрытий, каркасов и прочих изделий для тканевой инженерии и других целей. Эти материалы должны удовлетворять ряду требований, таких как совместимость с человеческим организмом, биоразлагаемость, бактериостатичность и др. Подходящими для этих целей являются полимеры-полисахариды, в частности аминопалисахарид хитозан и его производные, например, сукцинамид хитозана (СХТЗ) в виде натриевой соли. Но надмолекулярная структура и формирование сетки зацеплений, как известно, оказывают влияние на физико-химические свойства раствора полимера и формируемых из него изделий [1], в частности, на сорбционные и транспортные свойства в виде диффузии различных низкомолекулярных соединений в полимерную матрицу.

При изучении физико-химических свойств пленок СХТЗ, полученных поливом водного раствора полимера на поверхность чашки Петри, было обнаружено, что диффузия протекает в аномальном режиме, что может быть обусловлено различными факторами. Коэффициент диффузии зависит от толщины пленки и концентрации полимера в исходном растворе, что делает пленки неравнозначными со структурно-физической точки зрения. Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов СХТЗ с разной толщиной показывает, что они действительно не идентичны.

Когда пленка СХТЗ содержит лекарственное вещество, есть взаимосвязь между процессом сорбции воды пленкой и транспортом лекарственного вещества из нее (так как навстречу диффузионному потоку воды, движущемуся в объем полимера, из пленки в воду движется диффузионный поток лекарственного вещества). В связи с этим представляется логичным, что найденные особенности процесса сорбции воды найдут свое отражение в особенностях диффузии лекарственного препарата из полимерной матрицы.

С целью придания пленкам нерастворимости в воде был использован один из приемов структурной модификации полимеров, а именно изотермический отжиг. При сравнении кинетических кривых выхода лекарственного вещества из полимерной пленки, в случае растворимых и не растворимых в воде пленок они существенно различаются, а диффузия пленок, подвергшихся изотермическому отжигу, приближается к классическому механизму.

Список литературы

[1] Успенский С.А., Сони́на А.Н., Вихорева Г.А. и др. //Хим.волокна. 2010. С.18.

Синтез и протолитические равновесия гидразонов – аналогов нифуроксазида

Мурехина А.Э.¹, Киселев А.Н.², Завалишин М.Н.¹, Гамов Г.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: ggamov@isuct.ru

Нифуроксазид – антибиотик широкого спектра действия. Его растворимость в воде и биодоступность невелика, поэтому целесообразно синтезировать аналоги, содержащие больше ОН-групп в бензольном кольце. Распределение заряда в малой молекуле – один из ключевых параметров, влияющих на ее биологические свойства. Протонирование влияет на эти характеристики, поэтому определение констант протонирования, связанных с фармакокинетическими характеристиками соединения также важно.

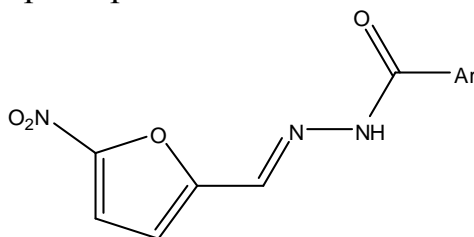


Рис. 1. Структурная формула нифуроксазида (Ar = 4-ОН-Ph) и его аналогов (Ar = 2,4-ОН Ph, 3,4-ОН Ph, 4-Ру, где Ph – фенил, Ру - пиридинил).

Синтез аналогов нифуроксазида проводился сочетанием 5-нитрофурфурола с гидразидом соответствующей дигидроксibenзойной кислоты либо изониазидом в водном растворе. Образующийся кристаллический продукт отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе до постоянной массы. Константы протолитических равновесий определяли методом спектрофотометрического титрования (результаты приведены в табл. 1).

Таблица 1. Константы протонирования аналогов нифуроксазида.

Заместитель	2,4-ОН Ph	3,4-ОН Ph	4-Ру
lg β ₁ ; lg β ₂	11.22±0.11	11.75±0.14	11.21±0.01; 12.95±0.23

Методом ¹³С ЯМР-спектроскопии установлено, что в растворе ДМСО у производных дигидроксibenзойных кислот диссоциирует *n*-ОН-группа, а у изониазида диссоциирует –NH- группа.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009) при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90160), совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.20.2026-МК).

Создание эффективной химической платформы на основе аллоколхициноидных бензиновых интермедиатов для «блочного» синтеза библиотек гетероциклических аллоколхициноидов

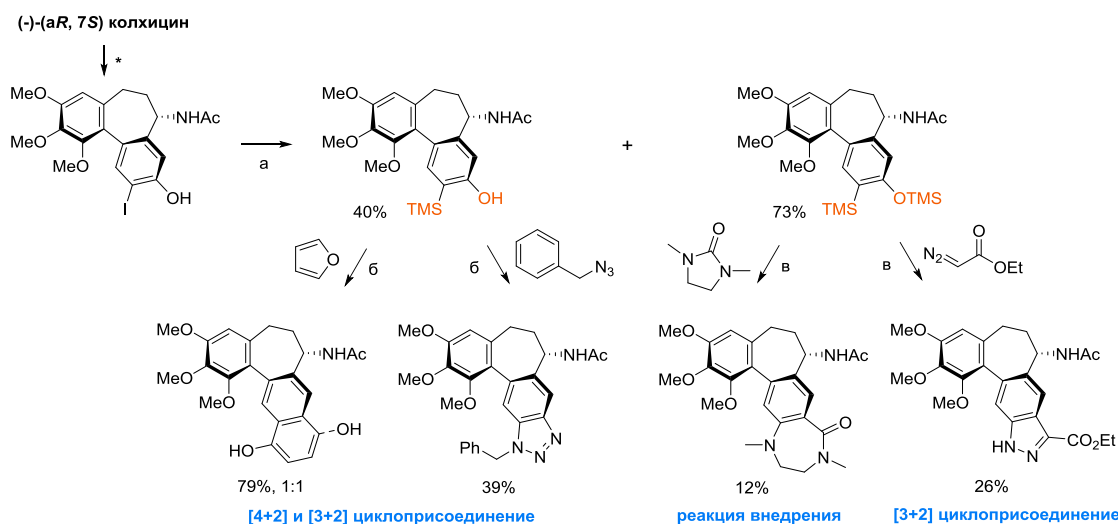
Грачёва Ю.А.¹, Шмальц Г.Г.², Федоров А.Ю.¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Кельнский университет, Кельн, Германия

E-mail: yulia17gra4ova@mail.ru

Разработана стратегия синтеза гетероциклических аллоколхициноидов исходя из колхицина через бензиновый интермедиат, генерируемый *in situ* из *орто*-(триметилсилил)фенола и 2-(триметилсилил)фенилтриметилсилильного эфира [1]. Указанные прекурсоры были преобразованы в бензины путем каскадной реакции *орто*-десилилирования, *орто*-нонафлилирования и β -элиминирования в мягких условиях с использованием фторида нонафторбутилсульфоната (NfF), CsCO₃ и 18-краун-6, либо NfF и ТВАТ. Образовавшиеся бензины улавливались различными аринофилами, что позволило получить нафтолы, бензотриазол, 1,4-бензодиазепин и 1*H*-индазол.



Реагенты и условия: а) MeLi (1.2М в Et₂O), TMSCl, THF, -80 - 0 °С, 1 ч, затем *m*-BuLi (1.7М в пентане), -80 - 10 °С, 18 ч; б) NfF, CsCO₃, 18-краун-6, MeCN, 60 °С, 5-6 ч; в) NfF, ТВАТ, THF, 60 °С, 20 ч.

Предложенная стратегия может служить эффективным методом создания библиотек гетероциклических аллоколхициноидов, перспективных с точки зрения SAR-анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №19- 13- 00158.

Список литературы

[1] Voitovich Yu. V., Shegravina E. S., Sitnikov N. S., et al. // Journal of Medicinal Chemistry. 2015. V. 58. P. 692–704.

**RAFT-сополимеризация N-винилпирролидона
с фторакрилатами различного строения**

Григорьева А.О., Таранкова К.А., Лебедев О.А., Власов А.М., Зайцев С.Д.
*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

В настоящее время фторированные полимеры представляют особый интерес, который обусловлен наличием у таких материалов уникальных физико-химических свойств: химическая и термическая стойкость, низкая поверхностная энергия и энергия когезии. На основе фторированных поверхностно-активных веществ получают разнообразные коллоидные системы для биомедицинских применений. В качестве ПАВ могут выступать амфифильные сополимеры, содержащие в качестве гидрофобного фрагмента фторированные мономерные звенья. N-винилпирролидон (НВП), представляя собой гидрофильное соединение, которое нетоксично, стабильно и демонстрирует отличную биологическую совместимость, может быть использован в качестве второго блока амфифильных сополимеров. Соплимеры, сочетающие в себе свойства фторполимеров, а также гемосовместимость и физиологическую инертность поли(N-винилпирролидон)а, обладают значительным потенциалом для получения противоположающихся покрытий.

В данной работе рассматриваются особенности RAFT-сополимеризации следующих мономерных пар: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентакрилат (ОФПА) и НВП, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (ГФИПА) и НВП. Помимо сополимеризации в присутствии низкомолекулярного агента обратимой передачи цепи (дибензилтретиокарбоната), исследована сополимеризация в присутствии высокомолекулярных RAFT-агентов на основе ПОФПА и ПГФИПА. Получены кривые состава сополимера, рассчитаны относительные активности мономеров методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Список литературы

- [1] Li Z., Wang S., Yang X., Liu H., Yu Shan, Xu Xu, Shibin Shang, Zhanqian Song // *Applied Surface Science*. 2020. V. 530. P. 147193.
[2] X. Liu, Y. Xu, Z. Wu, H. Chen // *Macromolecular Bioscience*. 2013. V. 13. P. 147–154.

Образование триазецинонов путем перегруппировки аминоэтильных производных диазепинонов

Гринцевич С.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergeytennis199709@yandex.ru

Соединения, содержащие в своём составе циклические молекулы среднего размера, являются перспективными кандидатами для исследований в области медицинской химии. Данные циклы представлены во многих природных соединениях и синтетических лекарственных препаратах. Они используются для лечения заболеваний крови и центральной нервной системы, а также, согласно данным последних исследований, проявляют противоопухолевую активность [1].

В данной работе был разработан подход к получению аминоэтильных производных диазепинонов, основанный на реакции раскрытия гидратированного имидазолинового фрагмента (HIRE - Hydrated Imidazoline Ring Expansion). Для формирования триазецинонов полученные производные были введены в реакцию трансамидирования с использованием в качестве реагента LiHMDS (рис.1) [2].

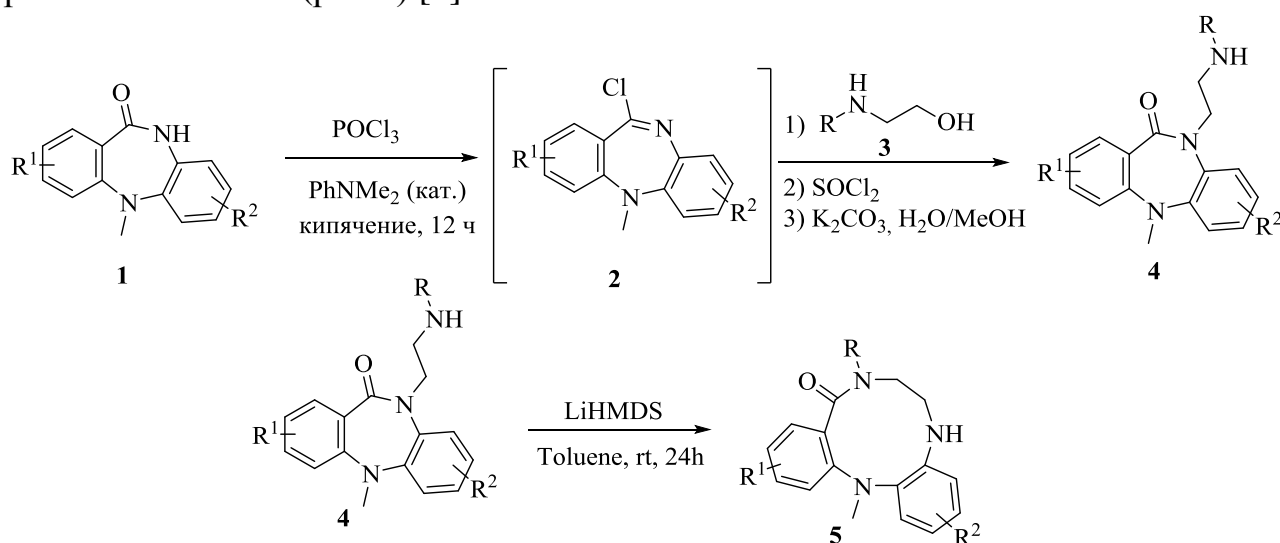


Рис. 1. Схема получения триазецинонов.

Список литературы

- [1] Sapegin A., Osipyanyan A., Krasavin M. // *Organic & biomolecular chemistry*. 2017. T. 15. №. 14. С. 2906-2909;
 [2] Li G., Ji C-L., Hong X., Szostak M. // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. T. 141. №. 28. С. 11161-11172.

Новые комплексы скандия, содержащие N-гетероциклические лиганды с анионными функциональными группами

Гурина Г.А.^{1,2}, Маркин А.В.¹, Трифонов А.А.^{2,3}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

E-mail: live_love_peace@mail.ru

Введение ННС в координационную сферу редкоземельных металлов представляет большой фундаментальный интерес, а также открывает уникальные возможности для каталитических превращений. Однако ННС являются относительно «мягкими» основаниями; ввиду сильного сродства редкоземельных элементов к «жестким» донорным атомам, в ряде случаев становится возможным протекание нежелательных процессов декоординации ННС в присутствии других оснований Льюиса (например, THF) с последующей деактивацией катализатора. Конструирование полидентатных ННС лигандов, содержащих анионные функциональные группы, позволяет за счет хелатного эффекта получать металлокомплексы с прочными связями «металл-лиганд», предотвращая проблему конкурентной координации и потерю каталитической активности. Ввиду высокого сродства РЗЭ к кислородсодержащим лигандам, феноксидные заместители представляются прекрасными кандидатами для направленной функционализации ННС-лигандов.

В ходе настоящего исследования была получена серия известных и новых N-арилзамещенных азолиевых и пиримидиниевых солей. На их основе синтезированы и структурно охарактеризованы первые примеры комплексов скандия с бис(феноксидными) ННС-лигандами. Каталитические системы на основе полученных соединений $([O^2ScCl]/[AlBu^i_3], [O^2ScCl]/[AlBu^i_3]/\{Ph_3C\}[B(C_6F_5)_4])$ продемонстрировали активность в реакциях полимеризации линейных α -олефинов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90191).

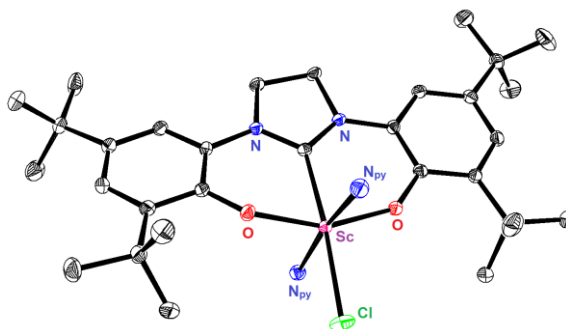


Рис. 1. Молекулярная структура хлоридного комплекса скандия с 5-ННС-лигандом.

Система алкилборан – *n*-хинон в синтезе графт-сополимеров желатина и метилметакрилата

Гущина К.С.

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

E-mail: ksesha.gushchina@gmail.com

Синтез сополимеров метилметакрилата (ММА) и желатина проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), ДАК совместно с трибутилбораном (ТББ) и ДАК совместно с ТББ и *n*-хиноном. В присутствии ДАК-ТББ и ДАК-ТББ-*n*-хинон доля привитого ПММА 60-80%, что значительно превышает данную характеристику сополимеров, синтезированных в присутствии только ТББ [1]. В отсутствие ТББ доля привитого ПММА 15%. Сополимеры анализировали методом ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (рис. 1).

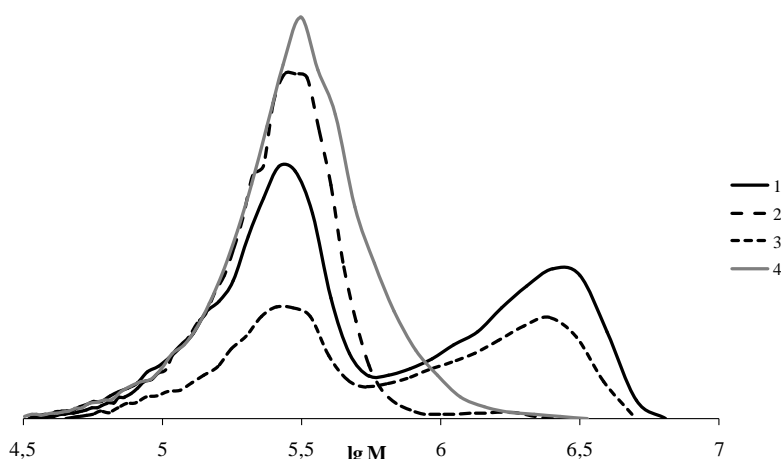


Рис. 1. Кривые ММР раствора желатина (4) и графт-сополимеров желатина и ММА, полученных в присутствии: ТББ, ДАК и *n*-хинона(1); ТББ и ДАК (2); ДАК (3).

ПММА, полученный ферментативным гидролизом сополимеров желатина и метилметакрилата, анализировали методом гель-проникающей хроматографии. Установлено, что введение в полимеризующуюся массу *n*-хинона способствует повышению молекулярной массы и снижению полидисперсности привитого ПММА.

Список литературы

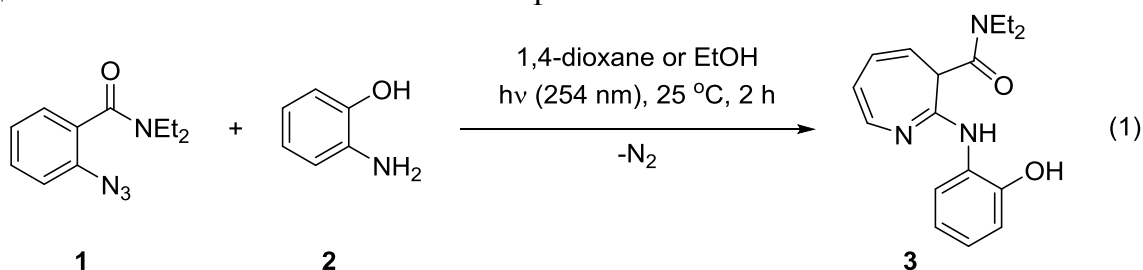
[1] Kuznetsova Yu. L., Morozova E. A., Vavilova A. S., et al. // Polymer Science, Series D. V. 13. № 4. 2020. P. 453-459.

Синтез N,N-диэтил-2-((2-гидроксифенил)амино)-3H-азепин-3-карбоксамид

Гиричева М.А., Покровская А.В., Давыдов Д.А., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.a.giricheva@gmail.com

Азепины – важный класс семичленных гетероциклических соединений, являющиеся ключевым структурным элементом широкого спектра фармацевтически активных субстанций [1]. Одним из методов получения 2-замещённых-3H-азепинов является фотолиз ароматических азидов в присутствии нуклеофильных субстратов.

N,N-диэтил-2-((2-гидроксифенил)амино)-3H-азепин-3-карбоксамид **3** синтезирован фотоиницированной реакцией диэтилового амида 2-азидобензойной кислоты **1** с 2-аминофенолом **2**.



Продукт **3** выделен методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата. И охарактеризован методами масс-, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Количество продукта **3** зависит от растворителя, используемого при проведении синтеза. Наибольший выход наблюдался для проведения реакции в безводном диоксане. Замена диоксана на нуклеофильные растворители или повышение концентрации воды в реакционной смеси приводила к снижению селективности процесса.

Изучена кинетика реакции (1). В течение 8 часов проводилось облучение реакционной смеси, каждый час отбирались пробы, с помощью ВЭЖХ по интенсивности поглощения веществ в УФ области определялось относительное соотношение реагентов и продуктов. Установлено, что в течение первых трёх часов накопление **3** происходит наиболее интенсивно, далее скорость образования **3** снижается, а после 5 часов облучения наблюдается разложение продукта **3**. Нагревание реакционной смеси в течение 1,5 часов при 70 °С не приводит ни к увеличению выхода **3**, ни к его разложению.

Список литературы

[1] Sharif S.A.I. et al. // The Journal of organic chemistry. 2016. V. 81. P. 6697-6706.

Синтез новых *κ*-о-рутенакарборанов на основе моно- и дизамещенных лигандов

Дерендяева М.А., Зимина А.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: raialy315@gmail.com

Одной из перспективных областей применения металлокарборанов является металлокомплексный катализ. Так было показано, что, в частности, карборановые комплексы рутения(III) с хелатными лигандами показали себя эффективными катализаторами полимеризации по механизму с переносом атома (ATRP) [1]. Известно, что *κ*-*η*-карбораны являются объемными электронодонорными лигандами способными стабилизировать нетипичные степени окисления металла. Введение алкильных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда позволяет изменить распределение электронной плотности, не повлияв при этом на стерическую загруженность атома металла, что дает возможность управления каталитической активностью металлокомплекса.

Исходя из *κ*-карборанов с алкильными заместителями по разработанной в нашей группе методике получены и выделены в виде желтых кристаллов комплексы рутения(IV) *κ*-строения **1** и **2**. Реакция термолиты этих соединений в присутствии CCl_4 , который применяется в качестве инициатора полимеризации, приводит к образованию парамагнитных комплексов рутения(III) с одним и двумя *орто*-фенилциклоборированными фрагментами (схема 1).

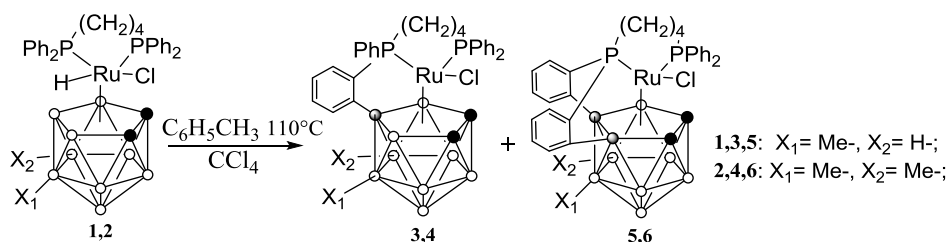


Схема 1. Синтез парамагнитных комплексов рутения(III).

Соединения **3-6** очищены и выделены в виде темно-коричневых кристаллов. Свойства новых рутенакарборанов схожи со свойствами ранее изученных незамещенных аналогов [1], поэтому они представляют интерес для создания эффективных каталитических систем для контролируемого синтеза полимеров. Комплексы **1-6** охарактеризованы методами времяпролетной масс-спектрометрии, ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

[1] Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V. et al. // Inorganic Chemistry. 2011. V. 50. No. 16. P. 7574–7585.

Синтез и фотохимические свойства фталоцианина цинка, содержащего 3-(1H-тетразол-5-ил)фенилокси группы

Деркачева А.С., Черкасова А.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: ziminov@technolog.edu.ru

Фталоцианины и их металлокомплексы являются классом функциональных красителей и находят применение в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ и антибактериальной терапии. В последнее время растет интерес к металлофталоцианинам с азотсодержащим гетероциклическими заместителями [1, 2]. Однако, среди известных металлофталоцианинов с биологически активными заместителями ранее не были описаны комплексы, содержащие тетразольные гетероциклы. В связи с этим, синтез металлофталоцианинов с тетразолсодержащими заместителями представляется весьма актуальным.

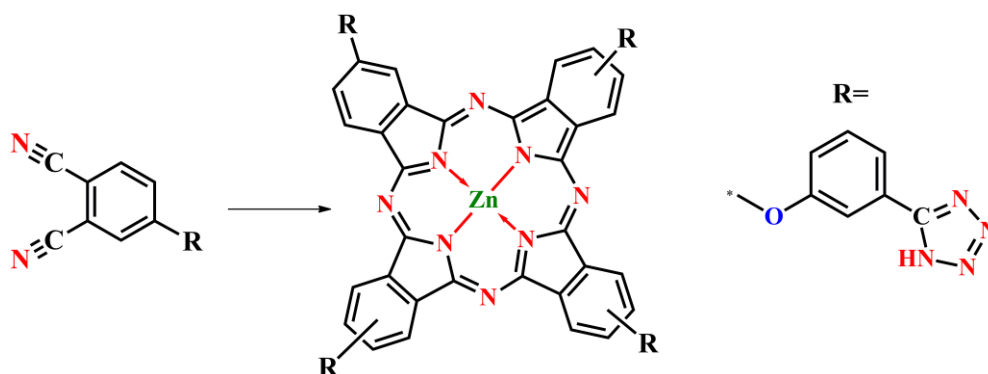


Рис. 1. Синтез тетразамещенного фталоцианина цинка.

Фталоцианин цинка получали реакцией тетрамеризации в пентаноле в присутствии каталитического количества ДБУ. Выход составил 30%. Синтезированный фталоцианин цинка ограниченно растворим в хлороформе, ДМФ и достаточно хорошо в ДМСО. Наличие кислого атома водорода придает растворимость в водных растворах щелочей с образованием тетраанионной формы фталоцианина цинка. Было начато исследование фотофизико-химических свойств синтезированного фталоцианина. В растворах ДМСО фталоцианин цинка находится преимущественно в мономерной форме и обладает квантовым выходом генерации синглетного кислорода 0,55.

Список литературы

- [1] Youssef T.E., Al-Turaif H., Baleanu D. // *Rev. Chim. (Bucharest)*. 2014. Vol. 65(11). P. 1266-1270.
 [2] Ziminov A.V., Sidunets Y.A., Fundamensky V.S., Gurzhiy V.V., Ramsh S.M. // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. Vol. 501. P. 119306.

Синтез и исследование спектральных свойств низкосимметричных субпорфиразинов на основе фумаронитрила

Дудина А.С., Хамдуш М., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

Субпорфиразины (SubPz) – аналоги субфталоцианинов (SubPc), т.е. низших гомологов фталоцианинов, представляющие собой сокращенный макроцикл, состоящий из трех пиррольных и/или изоиндольных фрагментов, выстроенных вокруг атома бора. SubPc были впервые получены Меллером и Осско 40 лет назад. Интерес к субфталоцианинам тесно связан с перспективами их применения в органической электронике.

Функционализация макроцикла под конкретные приложения органической электроники (фотовольтаики, в частности) возможна в ходе смешанной статистической циклотримеризации, ведущей к получению макроциклов низкосимметричного строения.

В данной работе путем соконденсации фумаронитрила и тетрафторфталонитрила были получены субпорфиразины с одним или двумя тетрафторизоиндольными фрагментами и их галогенирование производные: ClBSubHClF₂ (I), ClBSubH₂F₈ (II), ClBSubH₂Cl₂F₂ (III), ClBSubH₃ClF₄ (IV), ClBSubH₂F₄ (V). Данные макроциклы были охарактеризованы с помощью электронной спектроскопии поглощения, а состав подтвержден с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF (таблица). Особенности синтеза, строения и физико-химические свойства полученных соединений будут подробно обсуждаться в докладе.

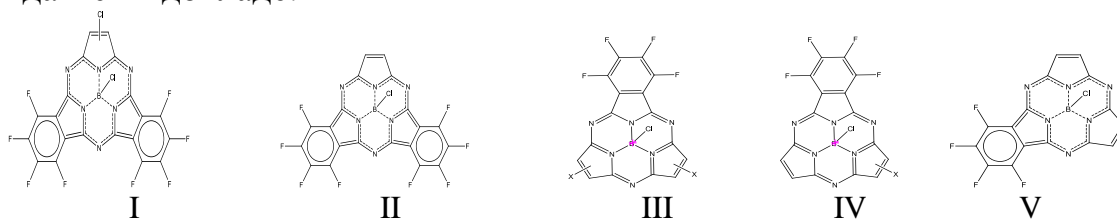


Таблица.

	m/z	R _f	R _f	λ _{max} nm			
		DCM:Hex 2:1	DCM	in DCM			
I	558	0.66	0.90	308	488	533	557
II	524	0.60	0.86	305	489	530	547
III	471	0.52	0.84	314	465	510	530
IV	436	0.44	0.68	295	465	506	525
V	402	0.24	0.62	294	464	504	517

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01522).

Синтез пространственно-экранированной *o*-хинонкарбоновой кислоты

Жеребцов М.А.^{1,2}, Арсеньев М.В.^{1,2}, Чесноков С.А.¹, Черкасов В.К.^{1,2}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,

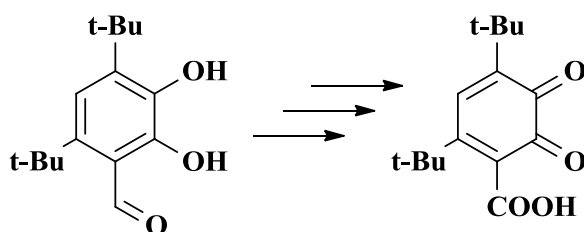
Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: maxzen3108@mail.ru

Катехолкарбоновые кислоты и их производные широко представлены в химии биологически активных соединений (сидерофоров и антиоксидантов), а также применяются в качестве лигандов для супрамолекулярной и координационной химии. В настоящее время большое внимание уделено производным пирокатеховой кислоты, не имеющих стерических затруднений в бензольном кольце, при этом во всех соединениях данные лиганды присутствуют только в катехольной редокс-форме. Ранее описывались высокореакционные семихиноновые производные пирокатеховой кислоты, однако выделить данные соединения в окисленной форме не удавалось. Известно, что наличие объемных заместителей стабилизирует окисленную форму пирокатехинов и позволяет получать устойчивые соединения. В данной работе описан синтез пространственно-экранированной пирокатеховой кислоты, а также ее окисленной формы - *o*-хинонкарбоновой кислоты, которая может выступать в качестве редокс-активного лиганда при синтезе комплексных соединений с переходными и непереходными металлами.



Стартовым соединением для синтеза кислоты являлся ранее полученный 3,5-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегид.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90062.

Полифункциональные фотоинициаторы *o*-хинонового типа в свободно-радикальной полимеризации под действием видимого излучения

Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: zhiganshinae@mail.ru*

К полифункциональным фотоинициаторам относятся соединения, имеющие в составе молекулы две или более хромофорных группы, способных к генерированию свободных радикалов, инициирующих процесс полимеризации. Подобные фотоинициаторы могут обладать рядом преимуществ (высокая поглощающая и инициирующая способности; стабильность работы фотополимеризующихся композиции (ФПК); низкая миграция в слое композиции) перед их мономерными представителями [1]. Ранее нами синтезирован ряд пространственно-экранированных бис-*o*-бензохинонов, производных 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, отличающихся друг от друга длиной алкильного мостика между хиноидными фрагментами [2]. В данной работе исследована кинетика фотовосстановления бис-*o*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметилциклогексиламина на воздухе и в инертной атмосфере. Показано, что бис-*o*-бензохиноны одинаково эффективно фотовосстанавливаются как при проведении реакции в аргоне, так и на воздухе. Исследована кинетика фотополимеризации олигокарбонатдиметакрилата в массе и в составе с ди-*изо*-нонилфталатом (30 масс.%) и *n*-октанолом (35 масс.%) в присутствии бис-*o*-бензохинонов с третичными аминами на воздухе. Реакционную способность исследуемых *o*-хинонов сравнивали с мономерными фенантренхиноном и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном. Кроме того, для перечисленных ФПК исследована стабильность спектральных характеристик во времени, которая обуславливает постоянство фотоиницирующей активности инициаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90263).

Список литературы

- [1] Zhou J., Allonas X., Ibrahim A., Liu X. // Progress in Polymer Science. 2019. 99:101165.
[2] Бухвалова С.Ю., Жиганшина Э.Р., Астафьева Т.В., Арсеньев М.В., Баранов Е.В., Чесноков С.А., Поддельский А.И. // Координационная химия. 2020. Т. 46. N 12. С. 738-748.

Гидрофобные свойства фторсодержащих блок-сополимерных пленок

Жиганшин Э.А., Дранишникова Л.И., Григорьева А.О.

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение

«Средняя школа № 27», Дзержинск, Россия

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

E-mail: zhiganshin.official@yandex.ru

Одним из важнейших свойств любых полимеров, используемых человеком, является их гидрофобность. Целью данной работы стало изучение гидрофобных свойств фторсодержащих блок-сополимерных пленок, зависимости этих свойств от положения и количества фторсодержащих мономерных звеньев и радикалов в сополимерных пленках.

Гидрофобные свойства фторсодержащих полимеров обусловлены малым размером атомов фтора, что вытекает из его положения в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, по этим причинам связь С-Ф является прочнее связи С-Н. Более того, фторсодержащий заместитель способен повышать энергию С-С взаимодействия между фторированными атомами углерода.

В предложенной исследовательской работе синтез фторсодержащих блок-сополимеров производился методом RAFT-полимеризации [1].

Исследование включало в себя несколько этапов:

1. Синтез фторсодержащих блок-сополимеров и создание их пленок методом полива стекла;
2. Исследование полученных пленок путем подвергания их вымыванию потоками воды;
3. Исследование полученных пленок методом анализа краевых углов смачивания каплями воды полимерной пленки.

Результаты исследования показали прямую зависимость между улучшением гидрофобных свойств фторсодержащих полимерных пленок и количеством фторсодержащих мономерных звеньев и радикалов в них. Так образец №2, состоящий из двух мономерных звеньев: $(2,2,3,3,4,4,5,5\text{-октафторпентилакрилат})_n - (\text{трет-бутилакрилат})_m$ проявил наилучшие гидрофобные свойства, среди изучаемых образцов.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о непосредственном влиянии количества групп CF_2 в мономерном звене сополимерной плёнки на гидрофобный характер свойств изучаемой плёнки.

Список литературы

- [1] Григорьева А.О., Зайцев С.Д. // Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров на основе фтор(мет)акрилатов и акриловой кислоты. С. 12.

**Эластомерные огнетеплозащитные материалы, содержащие
аппретированные алюмосиликатные микросферы**

Залыбина А.И.

*Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского
государственного технического университета, Волжский, Россия*

E-mail: nastya.zalybina@mail.ru

Для авиакосмических материалов актуальна проблема снижения плотности и теплопроводности материала при сохранении других параметров. Актуальным направлением решения данной проблемы является введение в состав композиций микросфер, которые при соответствующей модификации (обработка фосфорбозотсодержащими модификаторам) также могут играть роль центров порообразования и регулировать структуру образующегося кокса [1-3]. Для улучшения распределения микросфер в объеме полимерной матрицы и создания равномерной доставки модификаторов в зону контакта материала и теплового потока актуальным является создание на поверхности микросфер слоя, обеспечивающего повышение сродства к полимеру.

Цель работы – исследование влияния аппретирования поверхности микросфер на огнетеплозащитные характеристики эластомерных композиций.

Объектом исследования являлась резиновая смесь на основе каучука СКЭПТ-40 с серной вулканизирующей группой. Содержание микросфер с добавлением модификаторов в образцах – 1-5 масс.ч. Обработка поверхности микросфер проводилась раствором полифениленоксида в винил-содержащем мономере с последующим термостатированием при температуре $T = 170^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Для оценки огнетеплозащитных характеристик полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца при действии на него открытого пламени плазматрона. На поверхности создавалась температура 2500°C . Проводимая обработка способствует формированию на поверхности микросфер полимерного слоя, позволяющего усилить процессы коксообразования, что приводит к повышению его огнетеплозащитных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1802.2020.3 «Разработка эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих модифицированные микродисперсные компоненты».

Список литературы

- [1] Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Пудовкин В.В. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 2. С. 236-240.
- [2] Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А. и др. // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 12. С. 16-19.
- [3] Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г. и др. // Вестник машиностроения. 2017. № 9. С. 72-73.

**Реакции аценафтендииминового комплекса
иттербия с О-, N-, C-кумуленами**

Земнюкова М.Н., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.
*Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева
 Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
 E-mail: dodonov@iomc.ras.ru*

Лиганд dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), придает металлокомплексам уникальную реакционную способность. Например, комплекс $[(dpp-bian)Yb(\mu-Cl)(DME)_2]_2$ проявляет термически индуцированную редокс-изомерию в твердом состоянии, а $[(dpp-bian)Yb(\mu-Br)(DME)_2]_2$ – в растворе [1], и это первые примеры истинной редокс-изомерии на комплексе лантаноида.

В продолжение данных исследований, нами была изучена реакционная способность комплекса $[(dpp-bian)Yb(DME)_2]$ (**1**) в отношении различных гетерокумуленов. Взаимодействие комплекса **1** с триметилсилилазидом, приводит к образованию необычного гексаядерного комплекса **2**, а с фенилизотиоцианатом – соединения **4** (Схема 1). Комплекс **2** был воспроизведен по обменной реакции $[(dpp-bian)YbI_2(DME)_2]$ с NaN_3 , в ходе которой был получен побочный продукт **3**. Были получены и охарактеризованы структурно неизвестные ранее соединения $[(dpp-bian)Yb_2(DME)_3I]$ (**5**) и $[(dpp-bian)YbO]_2$ (**6**). Предполагается, что данные комплексы способны проявлять редокс-изомерию.

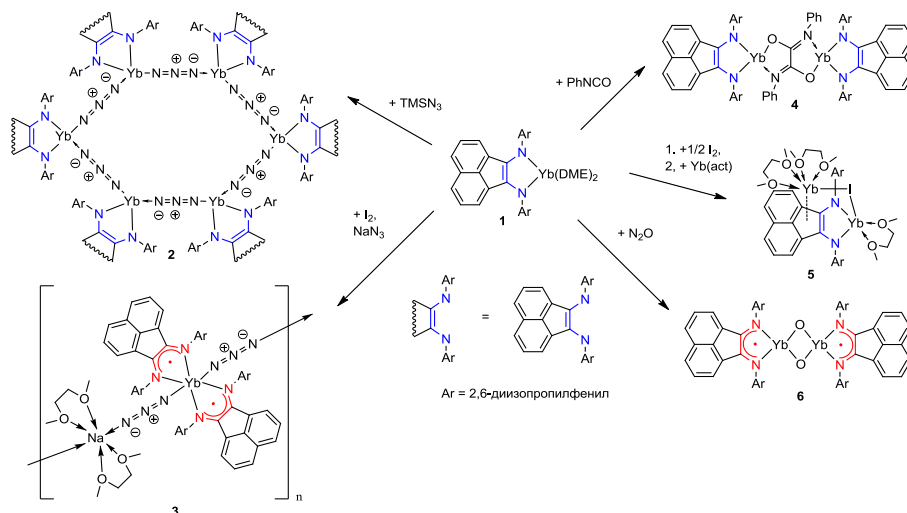


Схема 1. Реакции $[(dpp-bian)Yb(DME)_2]$ с $TMSN_3$, $PhNCO$ и N_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента № МК-643.2020.3.

Список литературы

[1] Fedushkin I.L., Lukina D.A. // Chem. Commun. 2018. Т. 54. С. 12950-12953.

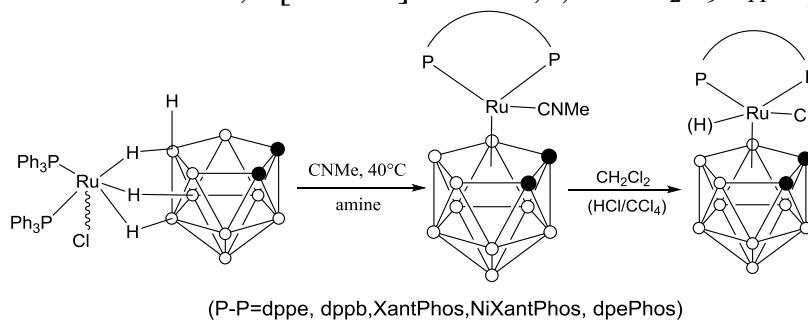
Альтернативный подход к синтезу клозо-карборановых комплексов рутения (II)

Зими́на А.М., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: asyab69pn@gmail.ru

Интерес к соединениям, содержащим в своей структуре борные кластеры, наблюдаемый в последнее время, обусловлен уникальной структурой карборановой корзины и присущей ей пространственной ароматичностью. Комплексы переходных металлов с карборановыми лигандами нашли применение в катализе контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [1], позволяя проводить процесс вплоть до высоких степеней превращения мономеров. Однако, привычный синтез таких соединений достаточно трудоемок и сопровождается большим количеством стадий. Для преодоления указанных недостатков нами была разработана альтернативная методика получения нитрильных комплексов рутения (II).

Взаимодействие известного комплекса экзо-нидо-строения — *exo*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*nido*-7,8-C₂B₉H₈ с 10-% мольным избытком дифосфина P-P (dppe, dppb, XantPhos, dpePhos, NXantPhos) в ацетонитриле с изопропиламинол при 40°C приводит к образованию серии новых клозо-рутенакарборанов 3-CNMe-3,3-[κ²-P-P]-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ строения.



Альтернативный подход позволил сократить число стадий синтеза соединений и повысить выход продуктов до 90%. Комплексы были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР на ядрах водорода, а также ИК-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Чистота полученных соединений подтверждена методом ВЭЖХ. Показано, что реакция полученных соединений с HCl или CCl₄ в среде хлористого метилена приводит к образованию аналогичных хлорсодержащих комплексов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90074).

Список литературы

[1] Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. // Изв. АН Сер Хим. 2020. Т. 8. С. 1520-1529.

Люминесцентные надмолекулярно-организованные материалы на основе комплекса β -дикетоната тербия с замещенным тиокаликс[4]ареном

Зими́на М.В.¹, Селиванова Н.М.¹, Падня П.Л.², Стойков И.И.²,
Галяметдинов Ю.Г.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: marina-ls@listl.ru

На современном этапе развития областей биомедицины и молекулярной электроники одним из наиболее перспективных и привлекательных направлений исследования является разработка оптических лантаноидсодержащих сенсоров для супрамолекулярных систем, инкорпорированных в структуру лиотропной мезофазы.

Предложен подход к созданию эффективных люминесцентных сред с использованием комплекса β -дикетоната тербия и замещенного п-трет-бутилтиокаликса[4]арена, содержащего четвертичные аммониевые фрагменты с аминокислотными заместителями по нижнему ободу (рис. 1а). Смешанно-лигандный комплекс инкорпорировали в структуру лиомезофазы на основе блок-сополимера плуроник Р123 с этиленгликоля ($C_2H_6O_2$) (рис. 1б). Исследованы ЖК свойства системы и установлены концентрационные пределы включения комплекса в лиомезофазу ($P123-C_2H_6O_2$). Структура лиомезофаз была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Методом ИК-спектроскопии оценены межмолекулярные взаимодействия компонентов систем. Анализ люминесцентных свойств показал наличие интенсивной люминесценции характеризующейся наличием 4 пиков, соответствующих излучательным переходам иона Tb^{III} . (рис. 1в).

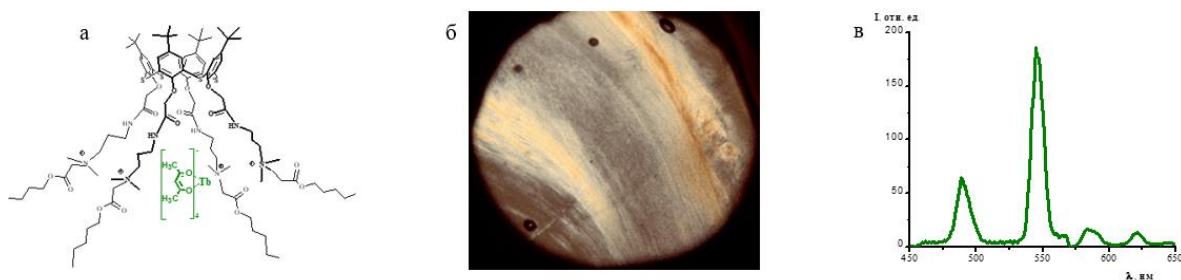


Рис. 1. строение комплекса $[Tb(acac)_4(Calix)]$ -а, текстура, наблюдаемая в поляризованном свете (увеличение 100) – б; спектр люминесценции образца системы $P123-C_2H_6O_2-[Tb(acac)_4(Calix)]$ – в.

Таким образом, полученные “мягкие” композиты можно рассматривать как потенциальные среды, открывающие новые направления для создания многофункциональных люминесцентных материалов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-0017).

**Синтез производных 2-аминохромена
из 1-(2-имино-2*H*-хромен-3-ил)пиридин-1-ий перхлоратов и нитрометана
в основной среде**

Золотарева В.А., Стороженко О.А. Феста А.А.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: lezla344@gmail.com

Новые 4-(нитрометилен)-2-аминохромены получены в результате взаимодействия 1-(2-Имино-2*H*-хромен-3-ил)пиридиний перхлоратов и нитрометана под действием DBU при кипячении в трифторэтаноле¹. Исходные 2-иминохромены легко доступны из соответствующих салициловых альдегидов и четвертичных цианометильных пиридиниевых солей. Реакция толерантна к заместителям различной природы (алкил, алкокси, галоген), ограничением является наличие электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце хромена. В процессе реакции продукты выпадают в осадок и могут быть выделены фильтрованием.

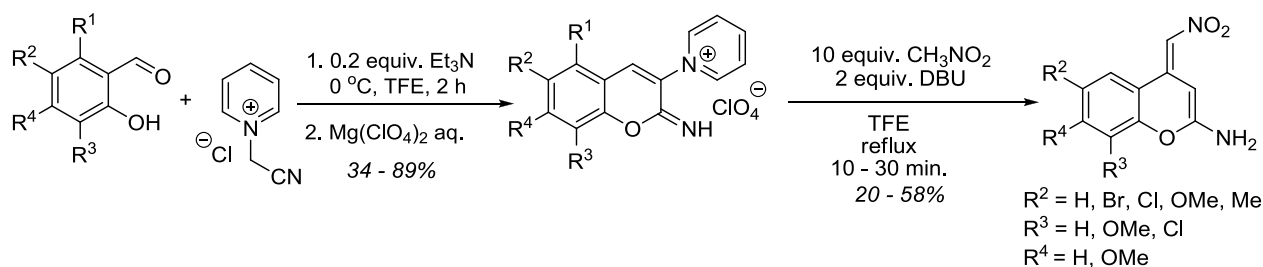


Рис. 1. Общая схема получения 4-(нитрометилен)-2-аминохроменов.

Список литературы

[1] Стороженко О.А., Сяои Юэ, Феста А.А., Варламов А.В., Воскресенский Л.Г.
// Химия гетероциклических соединений. 2020. Т. 56 (9). С. 1161-1166.

Эффективный малостадийный метод синтеза предшественников природных ацетогенинов

Дьяконов В.А., Макаров А.А., Ишбулатов И.В., Джемилева Л.У., Макарова Э.Х.,
Джемилев У. М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,
Уфа, Россия*

E-mail: makarovalexink@gmail.com

Широкий класс природных органических соединений, известных как ацетогенины, привлекает значительный интерес со стороны химиков-синтетиков, благодаря широкому спектру проявляемых биологических активностей, включая пестицидную, противопаразитарную и высокую цитотоксическую активность *in vitro* [1, 2].

В развитие проводимых в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН исследований по изучению областей приложения разработанных в коллективе новых металлоорганических реакций, предложен эффективный метод синтеза предшественников природных ацетогенинов, основанный на Ti-катализируемом перекрестном цикломагниировании алифатических и O-содержащих алленов (реакция Джемилева) [3] и последующей окислительной циклизации продуктов гидролиза (схема 1).

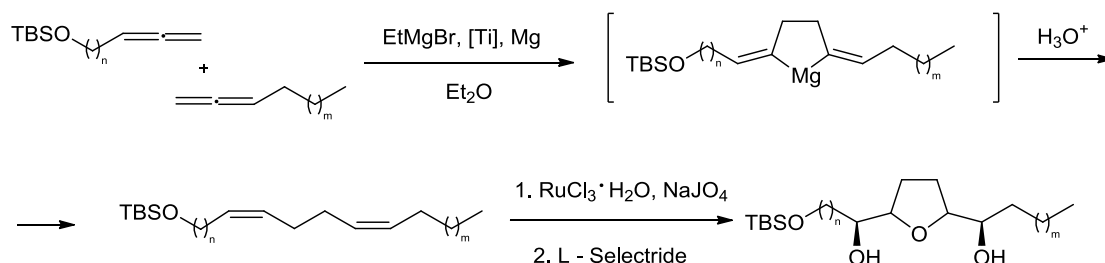


Схема 1. Синтез предшественников природных ацетогенинов.

Исследование выполнено за счет грантов РНФ (проект №18-73-10030, №20-64-47019) и РФФИ (проект №19-03-00603, №18-29-09068).

Список литературы

- [1] Defretin J., Gleye C., Cortes D., Franck X., Hocquemiller R., Figadere B. // *Letters in Organic Chemistry*. 2004. V. 1. P. 316-322.
[2] Adrian J., Gross L. J., Stark C. B. W. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. V. 12. P. 2104–2123.
[3] D'yakonov V. A., Makarov A. A., Dzhemileva L. U., Makarova E. Kh., Khusnutdinova E. K., Dzhemilev U. M. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8401–8403.

Металлокомплексы фталоцианинов, содержащих на периферии циклогексилфеноксигруппы

Казарян К.Ю., Мыкина Е.А., Бычкова А.Н, Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: kristina@kazaryan.su

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов фталоцианинов цинка, магния и алюминия, содержащих на периферии циклогексилфеноксигруппы.

Для синтеза фталоцианинов наиболее удобным способом является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 3-циклогексилфенокси- (3) и 4-циклогексилфеноксифталонитрилы (4). На следующем этапе работы взаимодействием синтезированных фталонитрилов (3-4) с ацетатами магния и цинка, или хлоридом алюминия при температуре 185-190°C в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы (5-6) (схема 1).

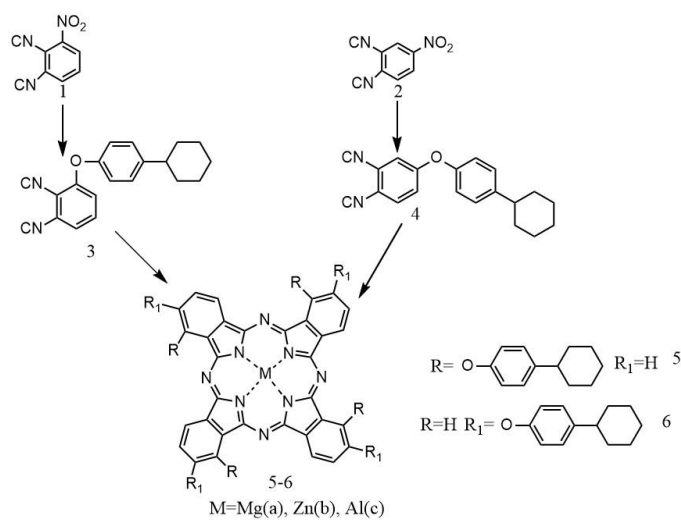


Схема 1

Строение всех полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией.

Установлено, что местоположение заместителя в макрокольце оказывает значительное влияние на характер электронных спектров в хлороформе. Обнаружено, что при переходе от комплексов магния к цинковым происходит bathochromное смещение основной полосы поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

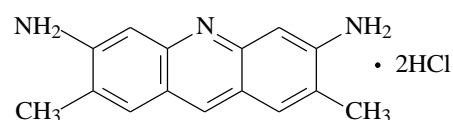
Полимеризация метилметакрилата в присутствии акридинового желтого и броморганических соединений в условиях облучения голубым светом

Калинина А.А., Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: kalialex@mail.ru

Фотооблучение в последние годы активно используется как в органическом синтезе [1], так и при получении высокомолекулярных соединений, в том числе в контролируемом режиме [2-3].

Целью работы стало изучение влияния условий синтеза на процессы полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии акридинового желтого (АЖ) и броморганических соединений. В качестве инициаторов использовались этил-2-бромизобутират (ЭБИБ) и бромистый *трет*-бутил (БТБ). Источником света с $\lambda_{\max} \sim 450 (\pm 10)$ нм служила LED-лента RGB-типа. Использовали реактора диаметром 9 и 18 см.

Установлено, что в условиях облучения светом с $\lambda_{\max} \sim 450$ нм ММА не склонен к автополимеризации. Введение ЭБИБ в концентрации 1 мол.% не влияет на выходы полиММА, а полученные следовые количества полимера имеют значения среднечисленных молекулярных масс (M_n) порядка 10^6 . В случае же БТБ конверсия мономера достигает 60%, при этом наблюдается снижение M_n полимера по ходу процесса полимеризации.



Акридиновый желтый (АЖ)

Показано, что сочетание АЖ/ЭБИБ и АЖ/БТБ позволяет увеличить выход полиММА до 80-90%. При этом скорость процесса полимеризации снижается с ростом диаметра реактора, причем при использовании БТБ она всегда выше, чем в случае ЭБИБ. Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полимера при использовании АЖ / БТБ аналогичны процессам с участием одного инициатора. В случае же АЖ / ЭБИБ наблюдается линейный рост M_n полиММА с увеличением конверсии мономера, однако коэффициенты полидисперсности остаются достаточно высокими (>2).

Проведено сравнение особенностей полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полиММА, полученного с участием систем АЖ/ЭБИБ и АЖ/БТБ в присутствии и отсутствии кислорода воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Список литературы

- [1] Corrigan N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6165-6212.
 [2] Discekici E.H. et al. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 7421-7434.
 [3] Kreutzer J., Yagci Y. // Polymers. 2018. V. 10. P. 35-87.

**Псевдоклозо-клозо изомерия рутенакарборанов,
содержащих 3,3,3-N,N-бис(2-пиколил)алкиламины**

Кальтенберг А.А., Гришин И.Д.

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

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

Карборановые комплексы переходных металлов изолобальны циклопентаденильным производным, нашедшим широкое применение в различных областях химии, катализе. Рутенакарбораны с этой точки зрения являются интересными соединениями неклассического строения, способными выступать в роли катализатора различных процессов и в ряде случаев превосходить по эффективности классические полусэндвичевые комплексы.

Особенностью металлакарборанов на основе C_2V_9 -нидо-карборанового лиганда является возможность существования в изомерных *клозо*- и *псевдоклозо*-формах, отличающихся наличием связи между атомами углерода карборановой корзины. Нами установлено, что природа тридентантного лиганда при атоме металла оказывает влияние на конфигурацию комплекса.

В ходе выполнения работы были синтезированы соединения **1-5**

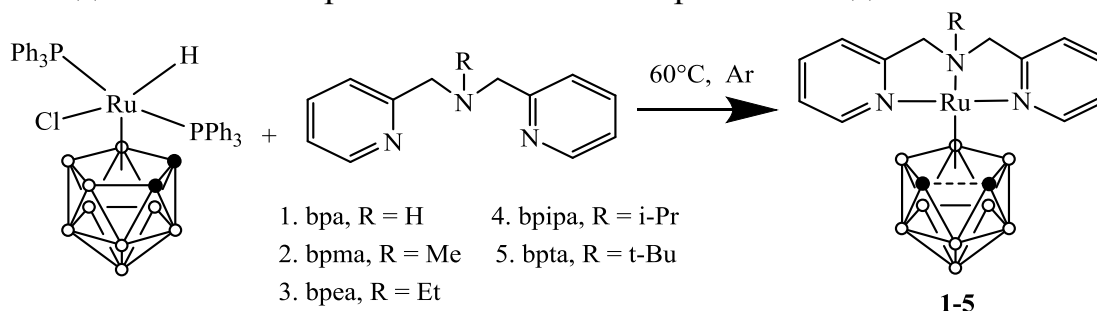


Схема 1. Синтез новых рутенакарборанов (II), содержащих триазотные лиганды.

Впервые полученные комплексы выделены **1-5** в чистом виде и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа: ЯМР, ИК, масс-спектрометрии, и для **4** методом рентгеноструктурного анализа.

Были проведены квантово-химические расчеты с использованием функционала плотности B3PW91 и набора базисных функций, состоящего из 6-31G(d) для атомов элементов 1-3 периода и LanL2DZ, включающий в себя эффективный потенциал для атома рутения. Оптимизированные молекулы **1-4** имеют энергетический минимум в *псевдоклозо*-конформации, тогда как соединение **5** более устойчиво в *клозо*-состоянии. Такое различие может быть обусловлено нарастанием электронодонорного эффекта алкильного заместителя внутри триазотного лиганда для соединений **1-5**, соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 18-73-10092).

Стабильность гетерогенных каталитических систем на основе пероксвольфрамата в процессе эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот

Канаков Е.А.¹, Есипович А.Л.¹, Чарыкова Т. А.¹, Отопкова К.В.^{1,2}, Савельев Д.Г.¹

¹Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: kan-evg@mail.ru

Комплексы пероксвольфрамата типа Venturello $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (PW4) демонстрируют высокую каталитическую активность в процессах эпокси́дирования непредельных соединений пероксидом водорода. Однако пероксвольфраматы характеризуются высокой растворимостью в водных системах, что вызывает значительные затруднения при их выделении и регенерации. Этот недостаток может быть устранен за счет иммобилизации пероксокомплекса на пористых носителях.

Проведено исследование стабильности каталитических систем на основе пероксокомплекса PW4 в процессе эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) пероксидом водорода. Катализатор PW4@MOF получен инкапсулированием фосфорновольфрамовой кислоты внутри металлоорганического каркаса (MOF) типа Cr-MIL-100 и последующим переводом кислоты в пероксоформу. PW4/Анионит получен пропиткой сильноосновного макропористого анионита раствором предварительно приготовленного комплекса PW4. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний.*

Катализатор	Условия	Показатель	Цикл				
			1	3	5	7	10
PW4@MOF	40 °С, 4 ч	Конверсия МЭЖК, %	75.8	69.7	66.8	35.3	-
		Селективность по эпоксидам, %	87.8	82.0	81.6	64.6	-
PW4/ Анионит	70 °С, 6 ч	Конверсия МЭЖК, %	78.2	78.6	83.2	82.3	83.0
		Селективность по эпоксидам, %	77.8	84.3	89.0	88.9	89.4

*Растворитель – ацетонитрил; массовая доля МЭЖК – 1%; мол. соотношение МЭЖК:H₂O₂=1:8; загрузка катализатора – 15.5 г/л.

При использовании катализатора PW4@MOF скорость реакции эпокси́дирования выше, что позволяет проводить процесс при более низких температурах. Однако уже через 5 циклов работы конверсия МЭЖК существенно снижается за счет вымывания PW4 из каркаса. PW4, иммобилизованный на анионите, показал более низкую активность, но при этом его селективность и стабильность значительно выше: через 10 циклов снижения в активности и селективности катализатора PW4/Анионит не наблюдалось.

Биодеградируемый упаковочный материал на основе природных полисахаридов

Качалова Е.А., Леднев И.Р., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: katerina_k1997@mail.ru

В настоящее время наблюдается непрерывный рост производства упаковочного материала, что сопровождается такими же быстрыми темпами роста количества пластиковых отходов. Одним из важнейших вопросов в данной области является рациональное использование пластиковой тары, её рециклинг, и, как оптимальный вариант, замена на биоразлагаемые материалы.

Перспективным направлением при разработке нового биодеградируемого упаковочного материала является использование природных полимеров, на основе воспроизводимого, биосовместимого и гипоаллергенного сырья, такого как хитозан и крахмал [1].

Целью работы является получение биодеградируемого композиционного материала на основе модифицированного крахмала и хитозана. Исследование физико-механических характеристик материала.

Получен модифицированный крахмал, путем привитой полимеризации акриламида, обеспечивающей растворимость полисахарида в широком диапазоне значений рН 2-11, при минимальной концентрации полиакриламидных цепей. Получены гомогенные растворы модифицированного крахмала с хитозаном, на основе которых изготовлены пленочные материалы [2].

Изучены прочностные характеристики, набухание и биодеградация. Прочность пленок при разрыве 65 Мпа, для сравнения, предел прочности на разрыв для полиэтилена 25МПа. Изучение биодеструкции во времени показало, что в присутствии микромицетов плесневых грибов *Aspergillus Niger* разложение композита происходит в течение 28 дней. В процессе метаболизма микромицеты потребляют синтетическую часть тройного сополимера, и в продуктах деструкции не обнаруживается полиакриламид, о чем свидетельствуют результаты хроматомасс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Öztürk, S. Starches for Food Application. 2019. V. 8. P. 297–332.

[2] Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2019.

Магнитная флокуляция для селективного разделения биокomпонентов

Кашина Е.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Проскурина В.Е.,
Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: shabrova.93@mail.ru

Магнитные флокулянты, сочетающие в себе высокую флокулирующую способность и магнитные свойства, актуальны в связи с их потенциальным применением в медицине и биотехнологии в процессах выделения, разделения и очистки различных типов биокomпонентов. Магнитный флокулянт является полифункциональным материалом, позволяющим осуществлять селективное разделение дисперсных систем с участием взвешенных веществ, обеспечивая выделение конкретного компонента из биологических систем.

В работе были получены магнитные флокулянты (МФ) на основе магнитных наночастиц и катионных сополимеров акриламида. На первом этапе методом соосаждения при температуре опыта 80° С получали наноразмерные частицы магнетита Fe₃O₄, которые в дальнейшем собирали с использованием постоянного магнита и диспергировали в воде Millipore для дальнейшего применения [1]. На второй стадии осуществлялось нанесение синтетических полимеров на синтезированные магнитные наночастицы. В качестве полимеров использовали катионные сополимеры акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата, отличающиеся по значениям концентрации ионогенных звеньев и молекулярной массе (K1: β = 25 мол.%, M = 0,745·10⁶; K2: β = 4 мол.%, M = 3,8·10⁶).

Оценена флокулирующая способность полученных МФ в режиме стесненного оседания на модельной дисперсной системе – суспензии диоксида титана со средним радиусом частиц $\bar{R} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho = 3,59 \cdot 10^3$ кг/м³ [2]. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов выявлено, что МФ имеют более высокие значения флокулирующего эффекта, так для МФ на основе K1 превышает в 1,5 раза значение для K1 и в почти 2 раза для МФ на основе K2. Синтезированные высокоэффективные флокулянты на основе магнитных наночастиц вносят определенный вклад в направление селективного выделения ценных материалов и разделения биокomпонентов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

Список литературы

- [1] Wang C., Wang Y., Ouyang Z., Shen T., Wang X. // Separation Science and Technology. 2018. V. 53. P. 814-822.
- [2] Проскурина В.Е., Шилова С.В., Кашина Е.С. и др. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. С. 229-236.

Супрамолекулярные структуры на основе комплексов платины(II) с галогензамещенными арилизоцианидными лигандами

Кетова А.С., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st063849@student.spbu.ru

Основной задачей в области инженерии кристаллов является управление процессом самосборки структур для создания материалов с желаемыми строением и свойствами. Комплексы платины(II) с галогензамещенными арилизоцианидами являются перспективными супрамолекулярными строительными блоками в инженерии кристаллов для формирования 1D, 2D и 3D структур заданного строения [1-2], однако имеющихся данных недостаточно для формулирования общих закономерностей.

В работе изучены дигалогенидные комплексы платины(II) **2a-c** и **3a-c** с полигалогензамещенными арилизоцианидными лигандами. Строение **2a-c** и **3a-c** установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа (ESI-MS, ИК-спектроскопии, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии ЯМР) и метода рентгеноструктурного анализа. Из данных РСА следует, что в кристалле соединения **3c** наблюдаются симметричные межмолекулярные контакты $\text{C}-\text{I}2\cdots\text{I}1-\text{Pt}$, которые на основании геометрических параметров ($d(\text{I}1\cdots\text{I}2) = 3.703 \text{ \AA}$ (93% ΣR_{vdW}), $\angle(\text{C}-\text{I}2\cdots\text{I}1) = 167.24^\circ$) можно отнести к галогенным связям. Комбинация описанных галогенных связей приводит к формированию супрамолекулярного 1D полимера. В структуре соединения **3d** наблюдаются аналогичные галогенные связи $\text{C}-\text{I}2\cdots\text{I}1-\text{Pt}$ ($d(\text{I}1\cdots\text{I}2) = 3.730 \text{ \AA}$ (94% ΣR_{vdW}), $\angle(\text{C}-\text{I}2\cdots\text{I}1) = 166.43^\circ$).

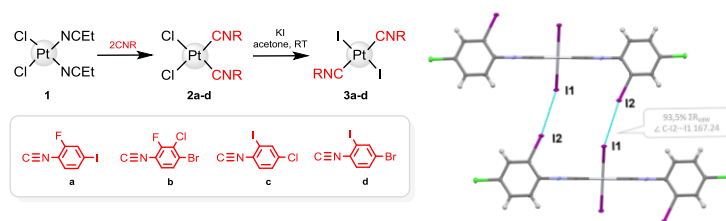


Рис. Схема синтеза дигалогенидных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами и структура комплекса **3c**.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (№18-33-20073) и с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

- [1] Kinzhalov M.A., Kashina M.V. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. 12785.
- [2] Kashina M.V., Kinzhalov M.A. et al. // *Asian J. Chem.* 2019. V. 14. 3915.

Стерически затрудненные диимины и N-замещенные о-аминофенолы в синтезе 1,3,2-диазафосфолонов и 1,3,2-бензоксазафосфолонов

Климашевская А.В., Пискунов А.В., Арсеньева К.В.

Институт металлургической химии им. Г.А.Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: klimash1998@mail.ru

В настоящее время в синтетической химии возрастает интерес к изучению тяжелых аналогов карбенов, например, к их фосфорным аналогам. Введение объемных N-арильных или N-алкильных заместителей на жестких гетероциклических каркасах этих молекул открывает отличные возможности для специфической настройки стерических взаимодействий и реакционной способности связи P-R. N-гетероциклические фосфолены (NHP) имеют повышенную π-акцепторную способность и сниженный σ-донорный характер, что приводит к возможности использования NHP в качестве лигандов для переходных металлов. Описаны примеры аддуктов фосфолонов с металлами 9 и 10 групп периодической системы, хотя ранее они считались несовместимыми. Фосфолены являются изовалентными карбенам и, в то же время, они являются электронно-обратными. Таким образом, эти два семейства способны демонстрировать взаимодополняющую активность в химии переходных металлов.

В настоящей работе представлен синтез новых лигандных систем - N-замещенных 4,6-ди-трет-бутиламинофенолов и 1,4-ди-[2,6-бис(дифенилметил)-4-метил]-1,3-диазадиена, а также синтез новых гетероциклических фосфолонов на их основе. Изучена реакционная способность синтезированных фосфаленов с различными реагентами. Полученные ^tBuAPPCl и ^{Ph}APPCl представляют собой мономерные фрагменты без существенных межмолекулярных взаимодействий.

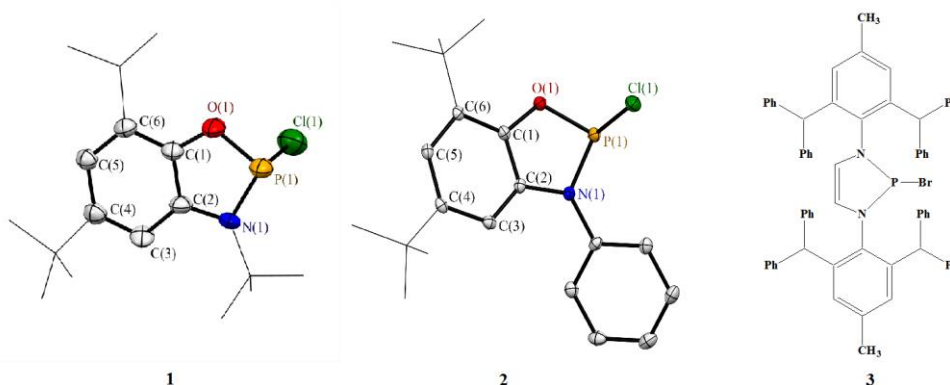


Рис. 1. 1 - молекулярная структура комплекса ^tBuAPPCl, 2 - молекулярная структура комплекса ^{Ph}APPCl, 3 - структурная формула комплекса ^{bzhd}DADPBr.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (17-13-01428).

Фотополимеризация метакрилатов в условиях Metal – Free ATRP под действием систем на основе производных фенотиазина и феноксазина

Князева Н.А., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Одним из ключевых направлений развития современной синтетической химии полимеров является разработка технологий, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду при производстве полимеров. В этом плане особый интерес представляет фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму Metal – Free ATRP. В основе этого метода два столпа «зеленой» химии: отказ от использования тяжелых металлов в пользу органических катализаторов и фотохимическая активация, характеризующиеся высокой энергоэффективностью. Процесс основан на возбуждении катализатора под действием электромагнитного излучения и последующем обратимом переносе атома галогена между ним и растущим макрорадикалом, приводящим к пофрагментарному росту цепи.

Исследованы особенности протекания полимеризации метакриловых мономеров в присутствии фенилфенотиазина и фенилфеноксазина. Для их синтеза были проведены реакции арилирования исходных веществ йодбензолом в присутствии соединений палладия в качестве катализаторов. Процесс проводили при нагревании до 130 °С и перемешивании в течение 16 часов. Выделенные вещества охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Полимеризацию проводили в дегазированных ампулах под действием источника УФ-излучения с длиной волны ~ 360 нм в течение 3–12 часов. Показано, что наиболее предпочтительно использование бромсодержащих инициаторов для проведения процесса полимеризации в условиях Metal – Free ATRP. Применение CCl₄ в качестве инициатора приводит к снижению эффективности инициирования.

Исследована возможность проведения полимеризации под действием бифункционального инициатора этилен-бис(2-бromoизобутирата). Показано, что его использование позволяет получать в контролируемом режиме полимеры со значением молекулярной массы до 160 кДа. Протекание полимеризации сопровождается равномерным увеличением молекулярной массы полимера с ростом конверсии. Хорошее соответствие молекулярных масс образцов теоретически рассчитанным значениям свидетельствует об эффективном инициировании. Реализация механизма Metal – Free ATRP также подтверждается наличием на концах полимерных цепей атомов галогена, обуславливающих реинициирование полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-73-10092).

Дизайн и синтез пролекарственных форм гетероциклических колхициноидов

Кобанова Д.А., Щегравина Е.С., Фёдоров А.Ю.

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

E-mail: darya.kobanova.19@mail.ru

Колхицин – природный алкалоид, применяемый в медицинской практике для лечения ряда воспалительных заболеваний. Также он проявляет значительную противоопухолевую активность. Основными недостатками производных колхицина при лечении онкологических заболеваний являются их низкая биодоступность ввиду плохой растворимости в воде, а также низкая селективность действия по отношению к опухолевым клеткам по сравнению с нормальными [1]. В связи с этим целью данной работы являлось разработка пролекарственных форм активных гетероциклических колхициноидов. В качестве водорастворимой формы нами предложен конъюгат, содержащий углеводный фрагмент, связанный с колхициновым скелетом посредством биodeградируемой сложноэфирной связи. При попадании пролекарства в организм, происходит активация сайт-специфического пролекарства клеточными эстеразами и высвобождение активного препарата.

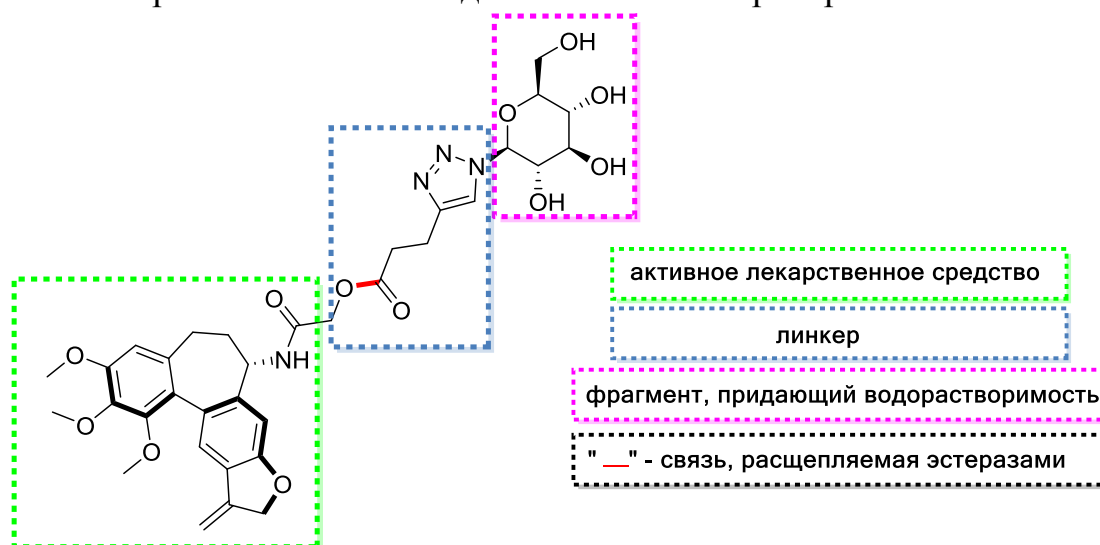


Рис. 1. Структура полученного соединения.

Строение полученного конъюгата доказано с применением набора классических физико-химических методов. Полученный конъюгат может стать основой для создания противоопухолевых таргетных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00158).

Список литературы

[1] Ghawanmeh A.A., Chong K.F., Sarkar Sh.M. et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 229–242.

**Пергалогенированные аналоги субфталоцианина
в качестве новых акцепторных материалов нефуллеренового типа
для органической электроники**

Ковкова У.П., Скворцов И.А, Стужин П.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: kovkova.ulya@mail.ru

Поиск оптимальной комбинации донор/акцептор является важной задачей для конструирования фотовольтаических ячеек с эффективным преобразованием солнечной энергии. Наиболее популярными акцепторами являются фуллерен и его аналоги, которые имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их использование [1]. В связи с этим, получение и изучение акцепторов нефуллеренового типа является актуальной темой. На данный момент в качестве таких акцепторов исследуются пергалогенированные субфталоцианины (додека- и гекса-галогенированные как симметричного, так и несимметричного строения [2]).

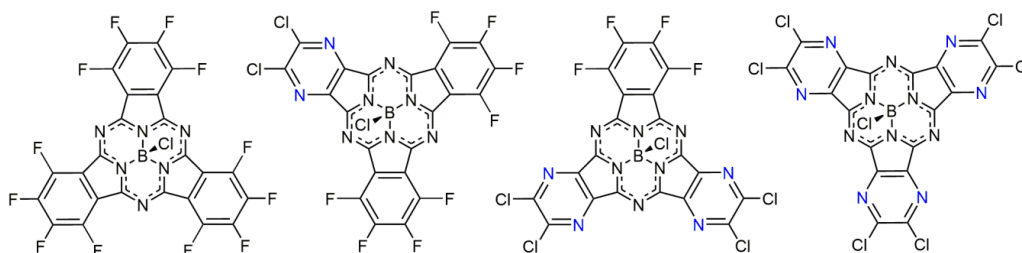


Рис. 1. Пергалогенированные аналоги субфталоцианина, слева направо: $R_{12}sPcBCl$, $R_8Cl_2sPABCl$, $R_4Cl_4sPABCl$, $Cl_6Pys_3sPABCl$.

При соконденсации тетрафторфталодинитрила и 5,6-дихлорпиразин-2,3-дикарбонитрила в присутствии хлорида бора в *p*-ксилоле, нами была получена серия пергалогенированных субпорфиразинов, содержащих дихлорпиразиновые и тетрафторбензолные фрагменты. Таким образом мы одновременно сочетаем в макроцикле два фактора, усиливающих акцепторные свойства макроцикла - электроотрицательность галогена и электроно-дефицитный характер пиразиновых колец. Строение полученных макроциклов было охарактеризовано с помощью LDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии (^{11}B , ^{13}C , ^{19}F). Изучены спектрально-люминесцентные характеристики и особенности электронного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №17-13-01522).

Список литературы

- [1] Chunhui Duan et. al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 148–152.
[2] Sullivan P. et. al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 14813–14823.

Исследование физико-механических свойств пленочных материалов на основе сополимеров хитозана с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом

Копкина А.Н., Мочалова А.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: po4ina2011@yandex.ru

Наиболее интенсивно развивающиеся исследования по созданию и использованию полимерных материалов связаны с материалами медико-биологического назначения. Современная химия полимеров ориентирована на создание биоразлагаемых материалов, удовлетворяющих возрастающим экономическим и экологическим требованиям. В этой связи особое внимание привлекают природные полисахариды, такие как хитозан.

На основе сополимеров хитозана с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом могут быть получены биоразлагаемые пленочные, ранозаживляющие и кровоостанавливающие материалы с улучшенными адсорбционными и адгезивными свойствами [1, 2].

Целью работы является получение привитых сополимеров на основе хитозана и N,N-диметиламиноэтилметакрилата и исследование физико-механических свойств пленочных материалов на их основе.

Привитые сополимеры хитозана с ДМАЭМ получали методом ультразвуковой деструкции полимерно-мономерных смесей различного состава. Синтез проводили на ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-2Т) с частотой излучателя 22 кГц при силе тока 40 мА в течение 30 минут.

Показано, что изменяя состав реакционной смеси можно получить сополимеры ХТЗ-ДМАЭМ содержащие до 5 мольных частей ПДМАЭМ. Пленочные материалы на основе синтезированных сополимеров обладают деформацией от 23% до 180%, что в 11-90 раз выше, чем у исходного полисахарида. При этом прочностные характеристики пленок сополимеров изменяются в широких пределах от 2.9 до 15.3 МПа.

Список литературы

- [1] Car A., Baumann P., Duskey J.T. et al. // *Biomacromolecules*. 2014. V. 15. P. 3235–3245.
- [2] Акопова Т.А., Vladimirov L.V., Zhorin V.A., Zelenetskii A.N. // *Polymer Science B*. 2009 V. 51. P. 124.

Деструкция полипропилена в масляной среде

Кривенко К.А., Кукушкина Е.С., Батурова К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: krivenko.ks.25@gmail.com

Для модификации материалов дорожно-строительной отрасли применяются полимерно-битумные вяжущие на основе нефтяных битумов и различных видов полимеров.

Одним из вариантов полимерной добавки является композит, состоящий из вторичного полимерного сырья, деструктированного в масляной среде.

Было изучено получение композиционного материала, основой которого являлся один из самых крупнотоннажных полимеров – полипропилен. В качестве образцов исследования выбрали полипропилен ненаполненный и полипропилен матированный. Их деструкцию проводили при $T=170-190^{\circ}\text{C}$ в течении 3-5 часов.

Состав получающихся композитов определяли с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 1 и 2).

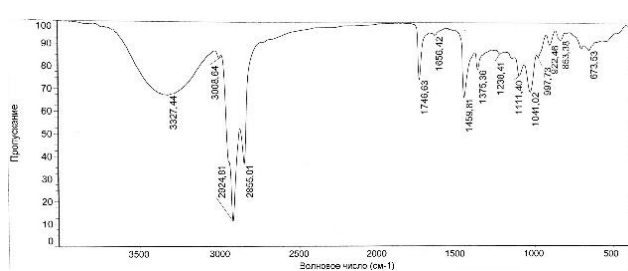


Рис. 1. Результаты ИК-исследований композита на основе полипропилена ненаполненного.

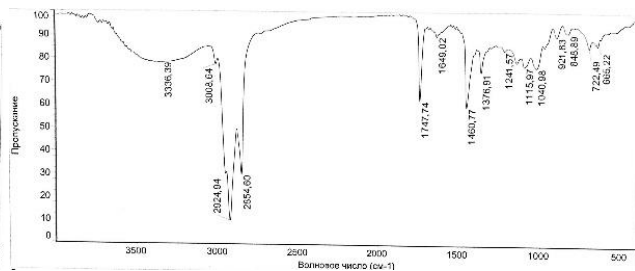


Рис. 2. Результаты ИК-исследований композита на основе полипропилена матированного.

Полученные данные свидетельствуют о том, что представленные композиционные материалы состоят из остатков масляных и органических соединений, что влечет за собой их повышенную адгезию в битумы. Это свидетельствует о широком спектре применимости данных материалов в качестве добавки в битумные вяжущие и асфальтобетоны.

**рН-чувствительные сополимеры хитозана,
акриламида и акриловой кислоты**

Кропотова Л.Н., Мочалова А.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: kropotovalida@icloud.com

Внедрение полимерных рН-чувствительных систем в технологию производства фармацевтических препаратов позволило создать принципиально новые лекарственные формы и различные макромолекулярные терапевтические системы на основе природных и синтетических полимеров. Это позволяет не только пролонгировать действие препаратов, но и снизить их нежелательные токсико-аллергические эффекты, обеспечить контролируемую доставку лекарственных соединений непосредственно в орган-мишень [1].

Целью работы является получение тройных сополимеров хитозана-акриламида-акриловой кислоты (ХТЗ-АА-АК) и исследование их рН-чувствительных свойств. Соплимеры ХТЗ-АА-АК получали методом растворной полимеризации в водно-солянокислом растворе полисахарида при последовательном введении в реакцию систему акриламида и натриевой соли акриловой кислоты в присутствии персульфата аммония. Синтез проводили в течение четырех часов при 60 °С. Были получены сополимеры различного состава. Образование привитых сополимеров доказано методами экстракции и ИК-спектроскопии. Глубина превращения составляла ~ 90%, эффективность прививки ~ 90 %, степень прививки ~ 130%. Было показано, что сополимер состава ХТЗ-АА-АК = 1:3:0,5 проявляет рН-чувствительные свойства в диапазоне рН 3.5–4.5 (рис. 1).

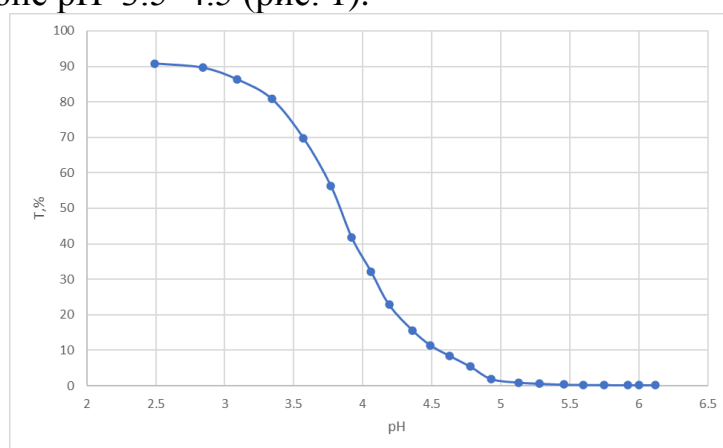


Рис. 1. Зависимость светопропускания (Т, %) раствора сополимера ХТЗ-АА-АК от рН.

Список литературы

[1] Сулейменов И.Э., Будтова Т.В.. Полимерные гидрогели в фармацевтике: физико-химические аспекты. Алматы-Санкт-Петербург. 2004. 210 с.

Влияние модифицированных микроволокон на свойства резин

Крюкова Д.А., Кочетков В.Г., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

В повышении огнетеплозащитной эффективности резин важную роль играют ингредиенты, меняющие свою структуру при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала (слоистые, вспучивающиеся, волокнистые и т.п.). В качестве таких ингредиентов отдельного внимания заслуживает использование минеральных микроволокон (МВ). Для предотвращения агрегации МВ и создания прочной связи между ними и полимерной матрицей широко используются модифицирующие добавки. Наличие минеральных МВ усиливает процессы коксообразования непосредственно на границе раздела матрица-волокно, и формирует более прочную структуру кокса за счёт эффекта микроармирования. Однако влияние таких наполнителей на эксплуатационные свойства и происходящие в материале физико-химические процессы в полной мере не изучены.

Целью исследования является создание огнетеплозащитного материала (ОТЗМ), содержащего минеральные МВ, модифицированные фосфорборазотсодержащими соединениями. Исследовано влияние природы МВ (каолиновых, керамических, кварцевых, кремнезёмных, углеродных и асбестовых) на комплекс реологических, физико-механических, теплофизических и огнезащитных свойств резин на основе СКЭПТ-40 с серной вулканизирующей группой. При введении МВ наблюдается некоторое снижение прочности вулканизатов, что обусловлено неравномерностью их распределения в полимерной матрице, при этом теплопроводность, оцениваемая по времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, увеличивается на 30-35 %, а потеря массы образцов после высокотемпературного воздействия снижается в 1,5-2 раза по сравнению с контрольным образцом, что можно объяснить эффектом микроармирования. Модификация МВ приводит к повышению упруго-прочностных показателей в среднем на 20 %, что вероятно связано с хорошей контактной зоной между частицами волокна и полимера, а также к увеличению времени прогрева на 40-70 % и снижению скорости линейного горения в среднем на 30 % в сравнении с немодифицированными МВ. Установлено, что введение в состав резин МВ, модифицированных фосфорборазотсодержащими соединениями приводит к улучшению теплозащитных характеристик при сохранении упруго-прочностных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1802.2020.3) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолГТУ на 2012-2016 гг.

Разработка нового метода синтеза α,β -ненасыщенных альдегидов из производных стирола

Кудряшова Е.С., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: katyachurkina@mail.ru

Разработан метод синтеза 2-бензилакрилальдегида из стирола с помощью аминотетилирующих агентов. Путем оптимизации были подобраны следующие условия реакции (рис. 1.):

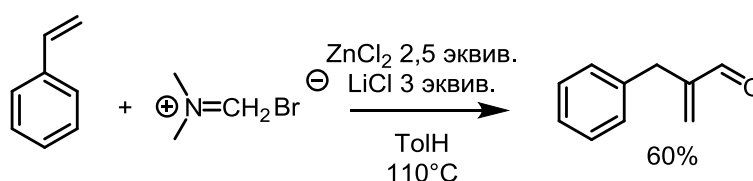
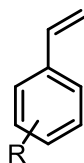


Рис.1.

Методика была опробована на различных субстратах – производных стирола (табл. 1).

Таблица 1. Реакция на замещенных стиролах.



R	Yield, %	R	Yield, %
4-Cl	66	3-NO ₂	10
4-Br	60	4-OAc	40
4-F	64	4-NMe ₂	-
4-OMe	49	4-NH ₂	-
4-OBu ^t	24	4-Me	58
3,4,5-OMe	65	4-Bu ^t	67

Структура α,β -ненасыщенного альдегида является распространенным строительным фрагментом, поэтому данная реакция может быть использована для создания новых методов синтеза известных соединений с биологической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

Синтез биополимеров на основе сложных эфиров яблочной кислоты

Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,

Самара, Россия

E-mail: kusminans@yandex.ru

Полимеры на основе яблочной кислоты хорошо зарекомендовали себя как востребованные материалы для биомедицинских и фармацевтических целей. Интерес представляют как полияблочная кислота, так и сополимеры яблочной кислоты с диолами. Яблочная кислота считается трифункциональной, за счет этого в структуре полимера в боковой цепи остается карбоксильная группа, что приводит к образованию сшитых структур. Линейные полиэфиры яблочной кислоты можно получить поликонденсацией с диолами.

Целью данной работы сравнение структуры полиэфиров на основе яблочной кислоты и её сложного эфира с диолами (этиленгликоль и бутандиол-1,4). Синтез полиэфиров проводили методом полимеризации в расплаве в токе азота при мольном соотношении яблочной кислоты (бутилового эфира яблочной кислоты) диол = 1:1,1 и температурном диапазоне от 100 до 190°C. Переэтерификацию сложного эфира осуществляли в присутствии катализатора (тетрабутоксититан) в количестве 1% масс. Структуру полимеров определяли с помощью ИК- спектроскопии.

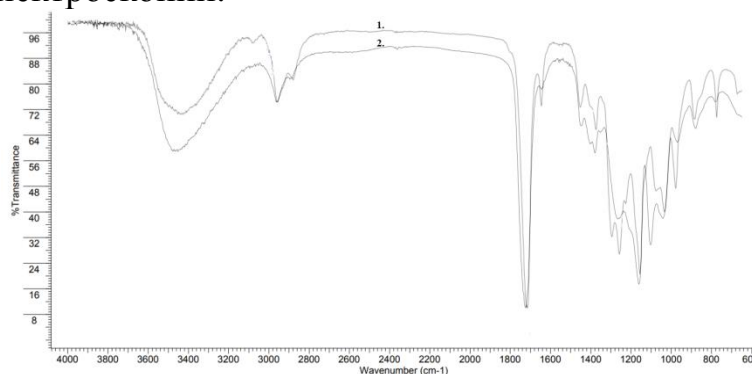


Рис. 2. ИК-спектр полиэфира этиленгликоля с яблочной кислотой (2) и ее эфиром.

На ИК-спектрах полученных полимеров присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1724 и 1150 см⁻¹, указывающие на эфирные группы. Широкий пик в диапазоне волн от 3570 до 3170 см⁻¹ обусловлен наличием кислородсодержащей гидроксильной группы –ОН. В образцах полученных переэтерификацией сложного эфира интенсивность полосы гидроксильной группы ниже, чем у полимеров на основе кислоты и диола. Это отличие объясняется отсутствием кислотных групп и может косвенно подтверждать наличие боковых карбоксильных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00574а).

Создание фоторасщепляемых агентов на основе синтетических порфиринов для комбинированной терапии опухолевых заболеваний

Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.,
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород
 E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, состоящих из фотоактивного фрагмента на основе синтетического порфирина (Ps), линкера, терапевтического агента (комбретастина А4), а также гидрофильных групп [1]. Фоторасщепляемый *o*-нитробензильный линкер связывает лекарственный препарат в неактивной форме и высвобождает его при облучении светом (рис.1.). Также действие света позволяет активировать химиотерапевтический препарат - цис-комбретастин А4, - образующийся при изомеризации низкотоксичной транс-формы [2].

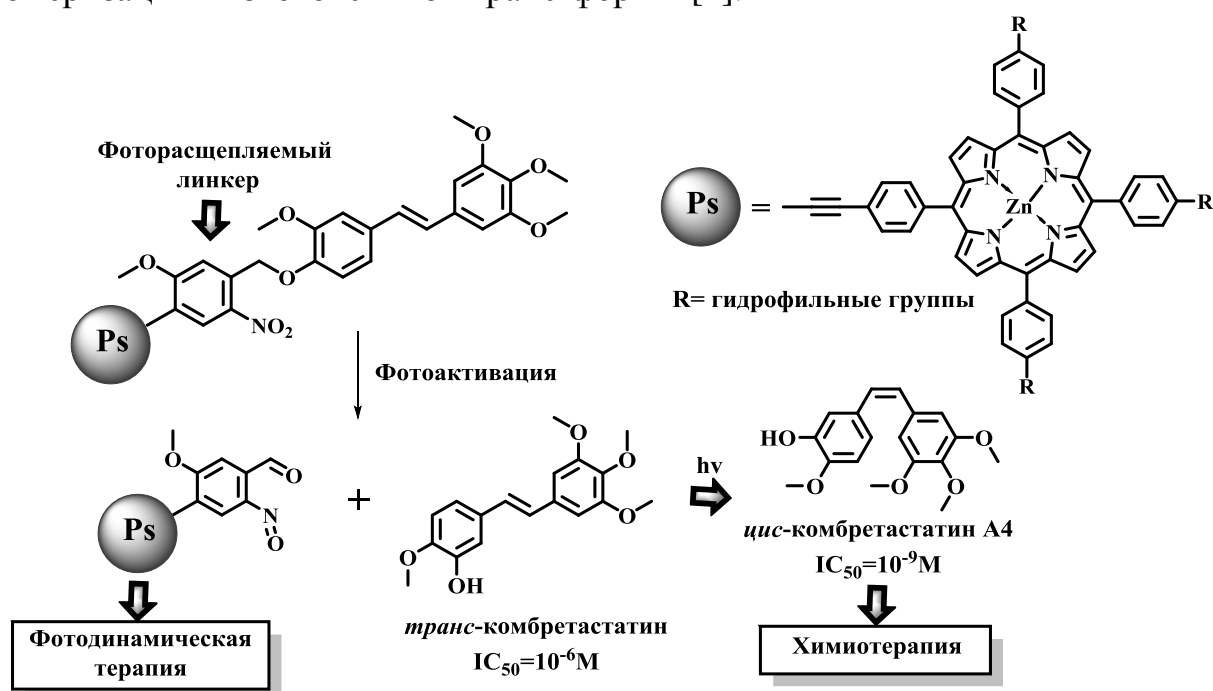


Рис. 1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Список литературы

- [1] Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Krylova L.V. et al. // Mendeleev Communications. 2020. V. 30(2). P. 159-161.
 [2] Scherer K.M., Bisby R.H., Botchway S.W. et al. // Journal of Biomedical Optics. 2015. V. 20(5). P. 051004-1 – 051004-6.

**Функциональные материалы на основе 3, 5 диамино-1,2,4-триазола.
Синтез, «структура-свойство»**

Кустова Т.В., Наконечная А.Н., Данилова Е.А..

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: melenchuktv@mail.ru

Наиболее перспективным объектом для химической модификации, с целью получения новых соединений с заданными свойствами, на наш взгляд является 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазол (гуаназол). Его производные продолжают оставаться объектом пристального внимания, как химиков-синтетиков, так и исследователей, занятых поиском новых биологически активных веществ широкого спектра действия, синтезом оптических материалов, фотосенсибилизаторов и т.д.

В данной работе создание функциональных материалов было основано на комплексном подходе: синтез, физико-химические, жидкокристаллические и биологические исследования.

На сегодняшний день разработаны методы получения производных 3,5-диамино-1,2,4-триазола, триазолсодержащих макросистем и их металлокомплексов. Состав и строение всех соединений подтверждены комплексом физико-химических методов.

Кроме этого была изучена закономерность «структура - свойство» синтезированных соединений и исследованы прикладные свойства.

Анализ результатов экспериментального и теоретического исследования полученных соединений будет основой для комбинаторной разработки супрамолекулярных жидких кристаллов, что в перспективе позволит осуществлять направленный дизайн самоорганизующихся жидкокристаллических композиций для различных областей применения. Проявление антимикробной активности делает перспективными соединениями для получения бифункциональных агентов путем ковалентного связывания с молекулами макрогетероциклов – порфиринов или фталоцианинов, которые будут обладать темновой токсичностью в отношении патогенной микрофлоры.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2020-0008.

Получение гуанидинатов, карбаматов, оксокарбонатов с помощью комплекса [(dpp-bian)GaNa(DME)₂]

Кушнерова О.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.
 Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева
 Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
 E-mail: kushnerova@iomc.ras.ru

В лаборатории лиганд-промотируемых реакций ИМХ РАН активно исследуется промотирование диазидиеновыми комплексами непереходных металлов органических реакций. Наиболее успешными примерами таких превращений являются каталитическое восстановление бензальдегида до соответствующего спирта [1], каталитические реакции гидроаминирования и гидроарилрования алкинов [2] и карбодиимидов [3].

В данной работе представлен новый подход к получению производных гуанидинов по прямой реакции карбодиимидов с комплексом галлия [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) [4]. Кроме того, в докладе сообщается о синтезе карбаматов, оксокарбонатов и формимида галлия при взаимодействии этого комплекса с изоцианатами и кетеном.

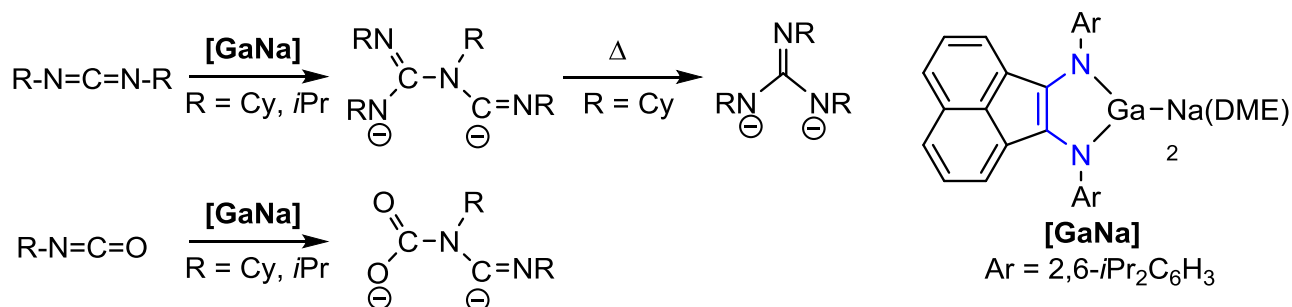


Рис. 1. Превращение карбодиимидов и изоцианатов в гуанидинаты и карбаматы в присутствии [(dpp-bian)GaNa(DME)₂].

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-643.2020.3.

Список литературы

- [1] Sokolov V.G., Koptseva T.S., Moskalev M.V. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13401–13410.
 [2] Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 255-66.
 [3] Kazarina O.V., Moskalev M.V., Fedushkin I.L. // Rus. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 32–37.
 [4] Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 7475-7478.

Изучение физико-механических свойств пленочных материалов на основе некоторых полисахаридов

Лаздин Р.Ю.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: lazdin@ro.ru

Наиболее часто в качестве основы для создания медицинских имплантатов или новых лекарственных форм используют природные и искусственные полимеры, проявляющие физиологическую активность. Среди них — полисахарид хитозан и его производные, а также производные целлюлозы, которые, как известно, перерабатываются в материалы через растворы.

Одним из доступных и наиболее удобных способов регулирования свойств таких материалов является направленное структурообразование полимера в исходном растворе, осуществляемое, например, за счет изменения концентрации полимера или использования модифицирующих добавок. Данная работа посвящена изучению физико-механических свойств пленочных материалов, формируемых из растворов хитозана и натриевых солей сукцинила хитозана и карбоксиметилцеллюлозы. В качестве модифицирующих добавок были использованы одно, двух и трехатомные спирты.

Как показали проведенные исследования, для всех исследуемых полимеров наблюдается одинаковый характер изменения физико-механических характеристик при изменении концентрации полимера в исходном растворе: при повышении концентрации полимера, значения разрывного напряжения и модуля упругости в получаемом пленочном материале проходят через максимум. Значения разрывного удлинения при этом практически не изменяются. Пленки, полученные из раствора, содержащего в качестве добавки этанол, характеризуются большими значениями разрывного напряжения и модуля упругости и несколько меньшими значениями разрывного удлинения, нежели пленки, сформированные в отсутствие добавки. В тоже время, наличие в исходном растворе многоатомных спиртов приводит к формированию пленок, характеризующимися меньшими значениями разрывного напряжения и модуля упругости, а также существенно большими значениями разрывного удлинения, по сравнению с пленками, полученными из индивидуального растворителя. Влияние добавок принципиально отличается друг от друга, вследствие их различного поведения в процессе формирования пленочных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90093 «Использование реологического метода для направленного формирования комплекса физико-механических свойств материалов биомедицинского назначения на основе некоторых полисахаридов».

Комплексы кальция и иттербия(III) с пинцерным гемилабильным N-гетероциклическим карбеновым лигандом

Лапшин И.В.¹, Трифонов А.А.^{1,2}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

E-mail: student,unn@gmail.com

Молекулярный дизайн N-гетероциклических карбеновых лигандов с новыми свойствами представляет важную задачу в химии координационных соединений. Одним из основных направлений развития химии карбеновых лигандов является их структурная модификация, направленная на введение дополнительных донорных групп и создание полидентатных лигандов заданной геометрии. Высокая σ -донорность ННС-лигандов и простота модификации электронных и стерических свойств карбенов позволяет использовать их для создания и стабилизации комплексов редко- и щелочноземельных металлов.

В ходе проведённого исследования был разработан новый пинцерный карбеновый лиганд на базе 1,3-бис(2-пиколил)-4,5-диметилимидазола (**1**). Разработан новый метод одностадийного синтеза комплексов кальция и двухвалентного иттербия с пинцерными моноанионными ННС-лигандами. В результате реакции 2-х эквивалентов бисамидов $(\text{THF})_2\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) с соединением **1** происходит депротонирование соли имидазолия и деароматизация пиридина с образованием гетеролептических пинцерных амидных комплексов **2** (Ca) и **3** (Yb) и выделением $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Методами ЯМР и РСА было установлено наличие дигидропиридинового фрагмента, ковалентно связанного с атомом металла, в составе лиганда, а также метиновой группы, образовавшейся за счёт C-H активации α -пиколильного фрагмента лиганда. Комплексы **2** (Ca) и **3** (Yb) являются биядерными; в качестве мостиковых групп выступают атомы углерода карбеновых фрагментов лиганда **1**. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90273).

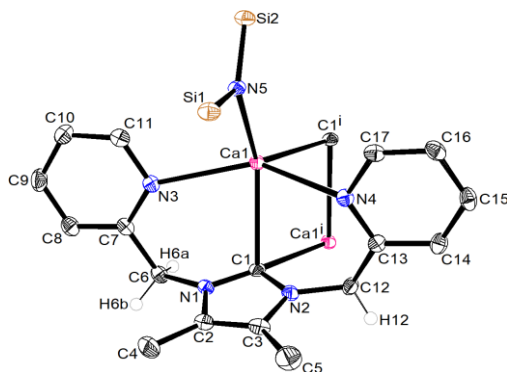


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса **2** (Ca).

**Псевдоживая стереорегулярная полимеризация
2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата**

Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

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

E-mail: belved2014@ya.ru

Методы контролируемой радикальной полимеризации показывают высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами. Наиболее удобной техникой является «псевдоживая» радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ полимеризация). Ее преимущества – толерантность используемых соединений к функциональным мономерам, широкие возможности в получении макромолекул сложной архитектуры и достаточно мягкие условия их синтеза. Однако, ОПЦ полимеризация не позволяет осуществить контроль над тактичностью получаемых макромолекул. Поэтому актуальной задачей является разработка методов синтеза полимеров, позволяющих получать узкодисперсные стереорегулярные полимеры. Одним из подходов может быть комбинирование ОПЦ полимеризации с использованием регуляторов тактичности: полярных растворителей, кислот Льюиса. Применение данного подхода к фторсодержащим полимерам – уникальному классу материалов, обладающих высокой химической стойкостью, низкими поверхностной энергией, коэффициентом трения и показателем преломления, является перспективным с точки зрения возможной модификации свойств таких материалов.

Целью данной работы является исследование влияния полярных растворителей (в том числе фторированных спиртов) и кислот Льюиса ($ZnBr_2$, $Y(OTf)_3$, $Sc(OTf)_3$) на тактичность поли(2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата), полученного радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи в присутствии 2-циано-2-пропилдодецил-третиокарбоната (ЦПДТ). Также изучено влияние регуляторов тактичности на кинетику процесса. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров были исследованы методом гель-проникающей хроматографии. Стереорегулярность полимера оценивали методом ЯМР-спектроскопии, определяя долю последовательностей триад - mm, mr, rr.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

α -Диазо- β -кетонитрилы в диастереоселективном синтезе β -лактамов посредством термически промотируемой перегруппировки Вольффа

Левашова Е.Ю., Бакулина О.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st055679@student.spbu.ru

β -Лактамы являются привилегированными скаффолдами в медицинской химии, нашедшими широкое применение в создании антибактериальных лекарственных препаратов. Благодаря широкому спектру биологической активности данных N-гетероциклов, особенно актуальной является разработка удобных и стереоселективных методов получения соединений на их основе. Наиболее часто используемый метод синтеза β -лактамов – циклизация Штаудингера иминов с кетенами, генерируемыми *in situ* в результате Rh(II)-катализируемой перегруппировки Вольффа α -диазокарбонильных соединений, имеет ключевой недостаток – использование дорогостоящих Rh(II)-катализаторов. Недавно на примере α -ацил- α -диазоацетатов нашей научной группой был предложен альтернативный диастереоселективный подход к синтезу соответствующих β -лактамов посредством термически промотируемой перегруппировки Вольффа [1].

В рамках настоящей работы нами была расширена данная методология в результате введения в реакцию Штаудингера на удивление малоизученных α -диазо- β -кетонитрилов. После подбора условий синтеза диастереоселективно с хорошими и отличными выходами были получены 15 различных примеров полностью замещенных α -циано- β -лактамов, относительная конфигурация заместителей которых подтверждена с помощью РСА монокристаллов (Рис. 1). Также нами были исследованы ограничения данного подхода и возможные трансформации входящих в структуру заместителей. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00922).

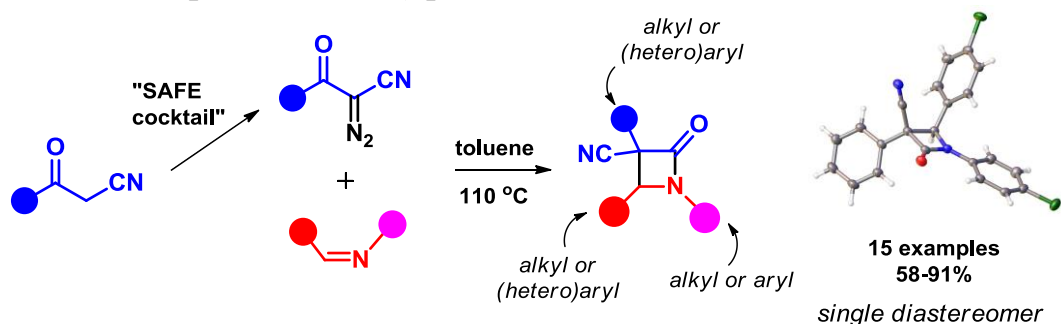


Рис. 1. Синтез α -циано- β -лактамов.

Список литературы

[1] Synofzik J., Dar'in D., Novikov M. et al. // The Journal of Organic Chemistry. 2019. V. 84. P. 12101-12110.

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики термочувствительных полимеров на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов

Лешан В.В.¹, Симонова М.А.², Филиппов А.П.², Никулин В.Я.², Орехов Д.В.²,
Каморин Д.М.³, Казанцев О.А.³

¹Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Амфифильные гребнеобразные гомо- и сополимеры на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов представляют интерес благодаря возможности варьирования их характеристик в растворах (температур фазовых переходов, гидродинамических размеров рассеивающих частиц) путем изменения длины гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных олигопропиленгликолевых блоков.

Структурная формула макрономеров приведена на рисунке 1.

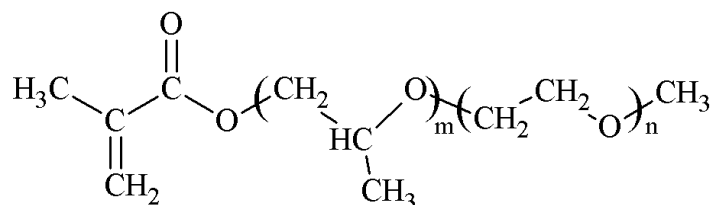


Рис. 1. Структура метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов.

В качестве методов исследования были выбраны: статическое рассеяние света, динамическое рассеяние света и турбидиметрия.

Исследование молекулярной гидродинамики проводилось в воде и хлороформе. Исследование термочувствительности полимеров было изучено в воде. Установлено, что образцы полимеров на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов характеризуются невысокими значениями средневесовых молекулярных масс и проявляют термочувствительность в широком диапазоне концентраций (от 2 г/дл до 10 г/дл).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00161).

Синтез полиметилметакрилата и полиакрилонитрила с использованием ксантовых красителей в условиях УФ-облучения

Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.

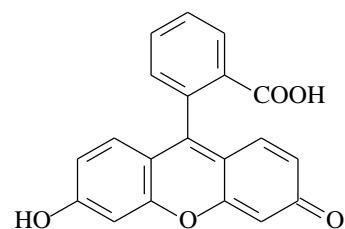
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

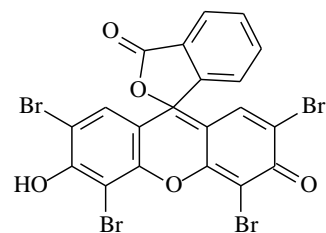
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Облучение светом УФ-области спектра успешно используется для синтеза полимеров, в том числе в промышленности. В последние годы, благодаря открытию процессов Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, стало возможным применение указанной методологии и для контролируемого синтеза гомо- и сополимеров [1-2].

Целью работы явилось изучение полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН) с участием флуоресцеина (ФЦ) и эозина (ЭО) в сочетании с броморганическими соединениями (этил-2-бромизобутиратом (ЕВiВ) и трет-бутилбромидом (t-BuBr)). В качестве соинициатора использовался триэтанолламин. Облучение проводилось светом УФ-А области спектра ($\lambda_{\max} \sim 365$ нм) в присутствии кислорода воздуха.



Флуоресцеин (ФЦ)



Эозин (ЭО)

Установлено, что в условиях облучения светом с $\lambda_{\max} \sim 365$ нм системы ксантовый краситель / броморганическое соединение инициируют процессы полимеризации ММА и АН. Кинетические закономерности процессов и характеристики полимеров зависят от природы компонентов системы. При использовании t-BuBr вне зависимости от состава красителя и мономера выходы полимеров не превышают $\sim 30-40\%$, а полученные образцы полиММА и полиАН обладают полимодальным молекулярно-массовым распределением. В случае ЕВiВ конверсии мономера достигают ~ 80 и 70% при полимеризации ММА и АН, соответственно. Общие скорости процессов с участием ФЦ оказываются ниже, чем при использовании ЭО.

Зависимости среднечисленных молекулярных масс полиММА и полиАН от конверсии мономера имеют линейный вид. При этом значения коэффициентов полидисперсности образцов полиММА увеличиваются в интервале 1.7-2.5. Аналогичные величины для полиАН остаются $\sim 1.8-1.9$. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №18-73-10092).

Список литературы

- [1] Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 6245–6260.
 [2] Discekici E.H. et al. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 7421-7434.

Полимеризационное наполнение ПММА силикагелем в присутствии трибутилбора

Марахин Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: egor-marahin@mail.ru*

Развитие современных промышленных и медицинских технологий требует постоянного поиска новых конструкционных материалов, сочетающих в себе целый ряд необходимых для решения определенных задач свойств. В последнее время наибольший интерес в этом направлении представляют перспективные полимерные композиционные материалы, сочетающие свойства входящих в их состав компонентов. Одним из наиболее эффективных методов синтеза полимерных композитов является метод полимеризационного наполнения, представляющий собой химическую прививку катализатора или инициатора к поверхности наполнителя с последующей (со)полимеризацией мономеров на этих поверхностях.

Гравиметрическим методом изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии силикагеля. В качестве иницирующих систем были использованы "трибутилбор/кислород" и "трибутилбор/дитретбутилперокситрифенилсурьма", предложенные ранее [1,2] для полимеризационного наполнения поливинилхлорида. Предполагается, что на первой стадии образования композита с использованием выбранной иницирующей системы происходит модификация поверхности силикагеля алкилбораном по схеме, приведенной на рис. 1, после чего происходит разрыв связи Si-O на поверхности частицы наполнителя, в связи с чем на атоме кремния локализуется неспаренный электрон, за счет которого в последствии иницируется радикальная полимеризация "Grafting from" по механизму обратимого ингибирования (SFRP) благодаря образованию стабильного борооксильного радикала.

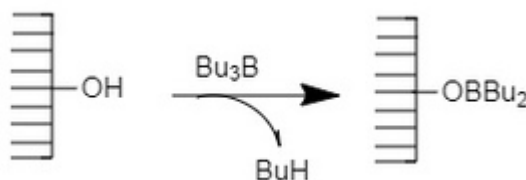


Рис. 1. Схема модификации поверхности силикагеля.

Список литературы

- [1] Додонов В.А., Дрэгичь А.И. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 3 (1). С. 79–82.
[2] Додонов В.А., Дрэгичь А.И., Гуштин А.В., Ильянов С.Н. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 4 (1). С. 118–124.

Пирролидинофуллерен-спиро-1-2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтен

Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С.,
Куропатов В.А., Беликов А.А.

ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mag@iomc.ras.ru

C_{60} (**1a**), 2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтилен-1-он (**2a**) и саркозин (**3a**) взаимодействуют в растворе о-дихлорбензола (ДХБ) образуя 1'-метил-2',5'-дигидро-1'H-пирроло[3',4':1,9]-(C_{60} -I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-1-2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтен (**4a**). Имин **4a** устойчив до 353 К, слабо растворим в алифатических углеводородных растворителях, хорошо – в декалине и хлороформе. В электронном спектре имина **4a** в растворе дэкалина присутствуют полосы поглощения характерные для продуктов 1-9 присоединения к C_{60} . Сигналы протонов метиленовой группы пирролидинового фрагмента и метиновых протонов изопропильных групп в ЯМР спектре **4a** значительно расщеплены (1.27 и 0.36 м.д. соответственно), что указывает на их неэквивалентность видимо из-за близости фуллеренового каркаса.

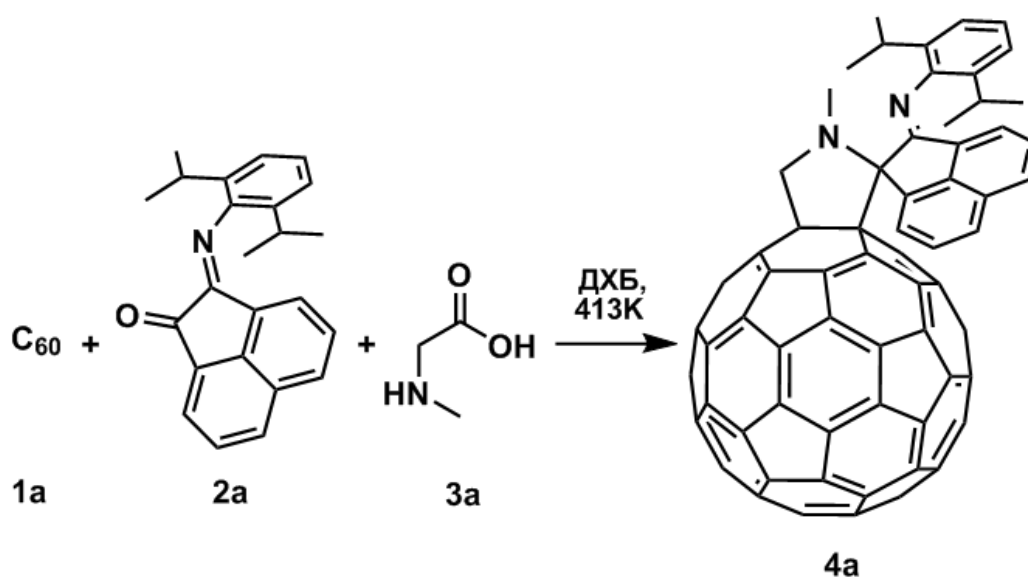


Рис. 1. Синтез **4a**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-03-00659, № 19-03-00755), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

Электрохимический каскадный синтез
спиро[бензофуран-2,5'-пиримидинов]

Маслов О.И.¹, Рыжкова Ю.Е.², Элинсон М.Н.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: mo100@yandex.ru

Электрохимический синтез органических соединений в бездиафрагменном электролизере имеет синтетические и экологические преимущества [1]. Один из самых востребованных методов – электрокаталитическое окисление, позволяющее быстро, селективно и эффективно получать сложные соединения.

Барбитураты способны воздействовать на центральную нервную систему [2], а также обладают противоопухолевой и анти-ВИЧ активностью [3, 4].

Спироциклические соединения представляют значительный интерес для фармакологии из-за способности селективно взаимодействовать с белками. Спиробарбитураты ингибируют ММР-13 [5] и дигидроортат дегидрогеназу [6].

В настоящем исследовании нами была обнаружена новая реакция электрокаталитического окисления [(циклогесил)(арил)метил]пиримидинов **1** в бездиафрагменном электролизере в спиртовом растворе галогенида натрия с последующей циклизацией (Рис. 1). Были получены ранее неизвестные спиро[бензофуран-2,5'-пиримидины] **2** с выходами 82-93%.

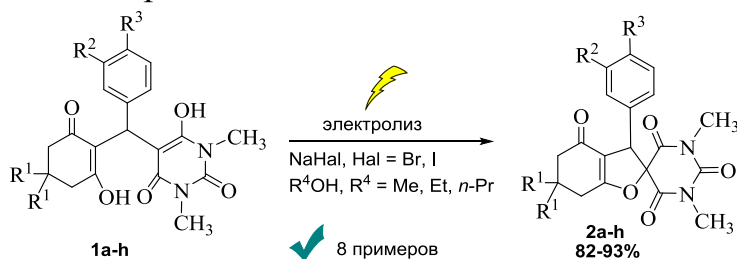


Рис. 1. Реакция электрокаталитического получения спиро[бензофуран-2,5'-пиримидинов] **2**.

Данный процесс является простой и эффективной электрокаталитической процедурой, использует недорогие реагенты. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-08013.

Список литературы

- [1] Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. // *Ang. Ch. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 4149-4155.
 [2] Uhlmann C, Fröscher W. // *CNS neurosc.& ther.* 2009. V. 15. P. 24-31.
 [3] Naguib F.N.M. et al. // *Biochem. pharm.* 1993. V. 46. № 7. P. 1273-1283.
 [4] Maquoi E. et al. // *Clinical Cancer Research.* 2004. V. 10. № 12. P. 4038-4047.
 [5] Kim S.H. et al. // *Bioorg.&med. chem. letters.* 2005. V. 15. №. 4. P. 1101-1106.
 [6] Fraser W., Suckling C.J., Wood H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1990. №. 11. P. 3137-3144.

Синтез и димеризация цианинового красителя на основе 5-метокси-2,3,3-триметилиндолина

Митрошин А.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: almitroshin51@gmail.com

В связи с развитием оптоэлектроники появилась необходимость в создании новых материалов с нелинейными оптическими свойствами. В качестве таковых были получены полимеры, содержащие цианиновые хромофоры в основной цепи [1]. В ходе экспериментов по созданию таких структур была выявлена способность дикарбоцианиновых красителей к димеризации [2].

В рамках этой работы был проведен синтез несимметричного цианинового красителя из 5-метокси-2,3,3-индолина (рис. 1).

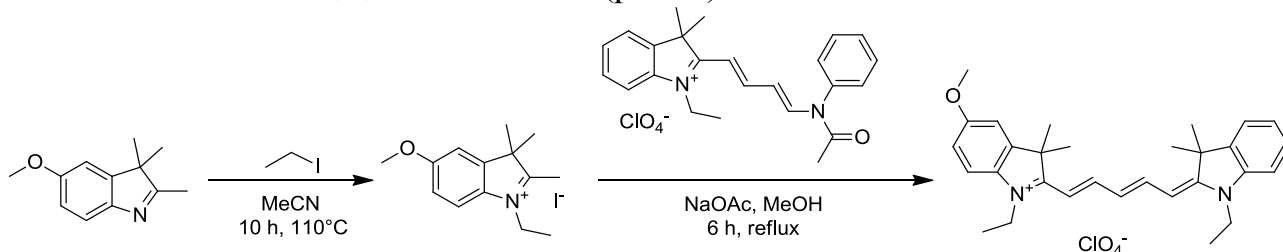


Рис. 1. Схема синтеза цианинового красителя.

Далее впервые была осуществлена димеризация полученного красителя под воздействием *N*-бромсукцинимиды (рис. 2).

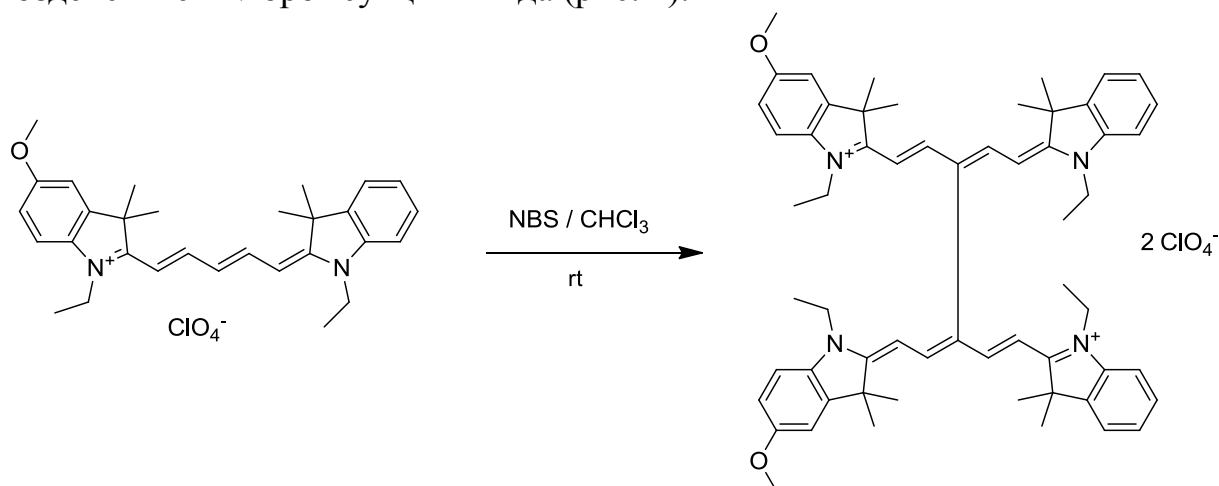


Рис. 2. Схема реакции димеризации.

Структуры полученных соединений подтверждены результатами ES-MS и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C .

Список литературы

- [1] Goikhman M. Ya. et al. // Polymer Science. S. A. 2011. V. 53. No. 6. P. 457–468.
[2] Miltsov S. et al. // Tetrahedron Letters. 2019. V. 60. P. 151005.

Структурно-морфологические характеристики серебрясодержащих дисперсий на основе водорастворимого тройного сополимера

Митусова К.А., Валуева С.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Наночастицы (НЧ) нуль-валентного серебра (Ag^0) проявляют выраженные антимикробные свойства, причем уровень активности в значительной мере определяется размерами и морфологией НЧ, а также природой полимерного стабилизатора. Так, некоторые сополимеры способны проявлять собственную биологическую активность, например, сополимеры, содержащие в своем составе хелатообразующие звенья N-кротил-N-аминосалицилата натрия активны против микобактерий туберкулеза. В данной работе изучены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) новые серебрясодержащие нанодисперсии на основе тройного сополимера (ТСП) N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом. На рис. 1а представлено 3D-изображение АСМ поверхности тонкой пленки, отлитой из дисперсии Ag^0 /ТСП при соотношении концентраций Ag^0 и ТСП $\nu = C_{\text{Ag}^0}/C_{\text{ТСП}} = 0.05$, на котором наблюдаются сферические наноструктуры диаметром 50-200 нм. Детальную информацию о распределении органической и неорганической фаз дает метод ПЭМ. Из рис. 1б видно, что сформировавшиеся при $\nu = 0.05$ НЧ Ag^0 образуют конгломераты неправильной формы размером $50 \div 100$ нм, локально декорированные по поверхности тройным сополимером. Микробиологическое тестирование данной дисперсии выявило антибактериальную активность в отношении как грамположительных бактерий *S. aureus*, так и в отношении грамотрицательных бактерий *E. coli*, причем диаметр задержки роста при использовании вышеуказанных тест-микроорганизмов был одинаковым.

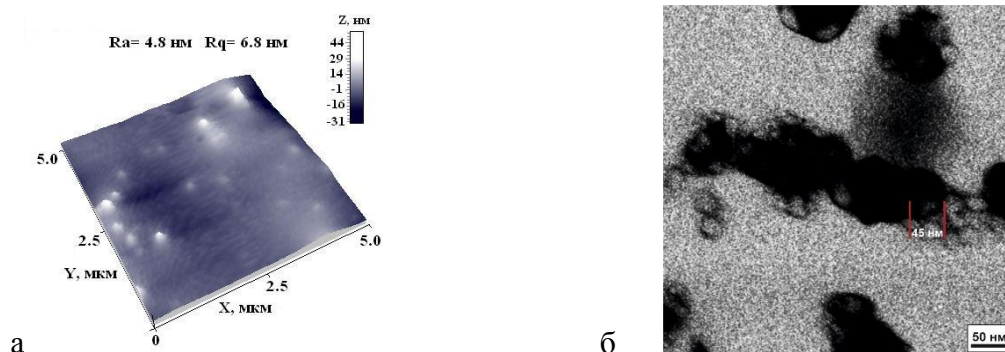


Рис. 1. а – 3D-АСМ-изображение поверхности тонкой пленки, полученной из дисперсии Ag^0 /ТСП на слюде; б – ПЭМ-изображение поверхности тонкой пленки, полученной из дисперсии Ag^0 /ТСП на медной сеточке и нанесенной на нее пленке из формвара.

Синтез и свойства трехзвенного продукта конденсации фталимида с ацетатом цинка и его комплексов бора

Набасов А.А., Ивакин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: nik-galanin@yandex.ru

Нециклические промежуточные двухзвенные продукты конденсации синтеза порфиринов известны в виде комплексов как интенсивно окрашенные соединения, обладающие люминесцентными свойствами, оптические свойства которых варьируются в широком интервале в зависимости от заместителей и комплексообразующего элемента. К наиболее известным представителям данного ряда соединений относится замещенные дипиррометены и их комплексы бора (BODIPY, рис. 1), применяемые в различных областях науки и техники. Расширение ряда подобных соединений на сегодняшний день является актуальной задачей.

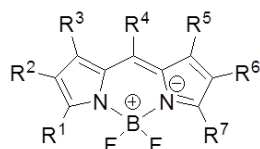


Рис. 1. Строение BODIPY.

В ходе изучения реакции сплавления фталимида и ацетата цинка с последующим деметаллированием, применяемой для получения тетрабензопорфирина, методом колоночной хроматографии был выделен ранее неизвестный трехзвенный продукт **2** красного цвета (рис. 2). Состав и строение соединения подтверждали элементным анализом, масс-спектрометрией, ЯМР ^1H и ^{13}C .

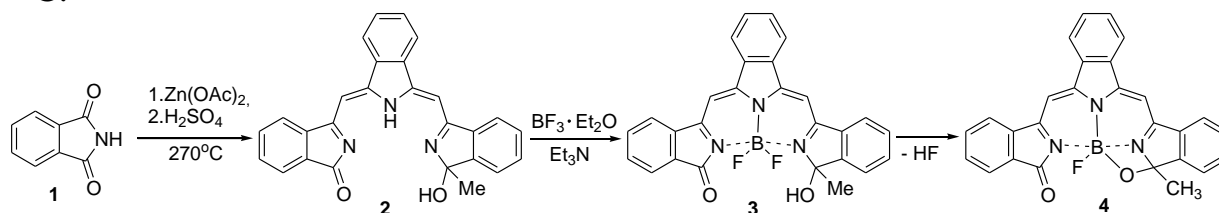


Рис. 2. Схема синтеза трехзвенного продукта (**2**) и его комплексов бора (**3-4**).

Осуществлена реакция комплексообразования с эфиром трифторида бора, в ходе которой были выделены комплексы **3** и **4** (рис. 2), строение которых подтверждали аналогично. Соединение **3** имеет фиолетовый цвет, а соединение **4** – зеленый.

Исследована проводимость комплекса **4** в тонких пленках, полученных методом термовакуумного испарения. Установлено, что данное соединение обладает фоточувствительностью. Данное свойство может найти применение в фотовольтаических устройствах.

Исследование реакции взаимодействия целлюлозы капролактамом при различных температурах

Никитина Т.В., Шалимова А.И., Протопопов А.В.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия

E-mail: a_protopopov@mail.ru

Исследовано взаимодействие целлюлозы с капролактамом с целью получения производных целлюлозы с аминокaproновой кислотой. Реакцию проводили в гетерогенной среде толуола при 30-60°C (рис. 1).

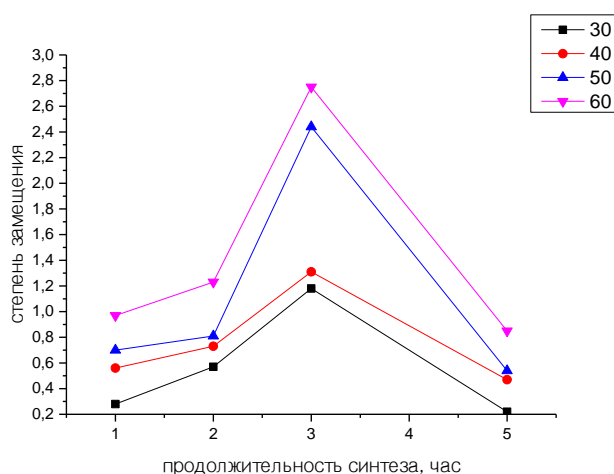


Рис. 1. Степень замещения в полученных продуктах.

С увеличением продолжительности взаимодействия зависимость степени замещения проходит через максимум, при проведении синтеза в течении пяти часов наблюдается резкое снижение провзаимодействовавшего продукта. Данный факт может объясняться реакциями разложения сложного эфира в среде хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции.

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии показало наличие аминогрупп, полоса поглощения смещается в область 3200 см^{-1} , а также присутствует полоса поглощения, ответственная за колебания сложноэфирной связи в области 1740 и 1220 см^{-1} .

Проведенные исследования показали возможность получения производных целлюлозы с капролактамом. Как показали данные ИК-спектроскопии взаимодействие протекает по карбоксильной группе с образованием сложных эфиров целлюлозы [1].

Список литературы

[1] Протопопов А.В., Никитина Т.В. // Сибресурс 2020. Сборник материалов XVIII Международной научно-практической конференции. Кемерово. 2020.

Синтез новых порфиразинов с камфорным фрагментом

Никитин И.А., Скворцов И.А., Стужин П.А.

Ивановский государственный Химико-Технологический Университет,

НИИ химии Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

E-mail: ivan.nikitin-15@yandex.ru

Порфиразины – макрогетероциклы тетрапиррольного строения, являются структурными аналогами фталоцианинов. Данные соединения довольно широко изучены, однако модификация их структуры остается актуальной проблемой. Введение различных заместителей по периферии макроцикла, а также аннелирование различными гетероциклами может привести к изменению спектральных свойств и растворимости. Так, аннелирование порфиразиновых колец приводит к получению электрон-дефицитного тетрапиразинопорфираза, обладающий низкой растворимостью в органических растворителях. Большой интерес вызывает введение хирального фрагмента с целью получения оптически активного порфиразинового макроцикла, как нового функционального материала для применения его в разных технологических сферах.

Нами путем смешанной темплатной циклотетрамеризации дифенил-замещённого и камфор-аннелированного пиразин-2,3-дикарбонитрилов были получены симметричные и несимметричные тетрапиразинопорфиразины и их металлокомплексы с магнием (рис. 1). Целевым продуктом является соединение состава $R_1(R_2)_3$ с одним оптически активным центром. Также был проведен синтез субпиразинопорфираза хлорида бора с камфорными фрагментами $(R_1)_3$, путём темплатной циклотримеризации (рис.1). Структура соединений была охарактеризована спектральными методами (Масс-, ИК-, УФ-видимая-спектроскопия). Более подробно методики синтеза и физико-химические свойства макроциклов будут обсуждены в докладе.

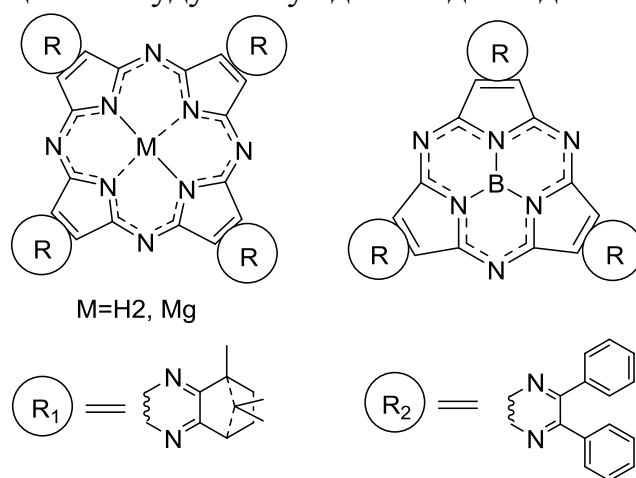


Рис. 1. Структуры соединений.

Получение цвиттер-ионных соединений 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с солями дитиобензойных кислот

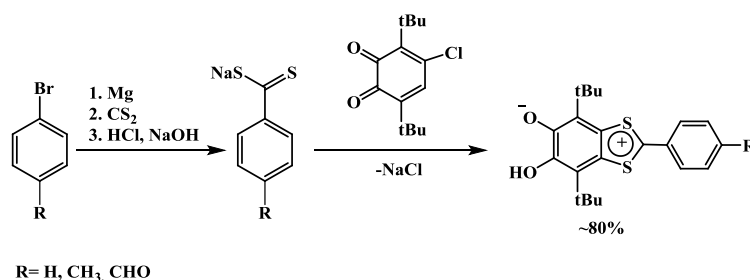
Норков С.В., Куропатов В.А., Черкасов В.К.

*Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
Email: x-outing-93@mail.ru*

Комплексы с пространственно-затрудненными о-хинонами привлекают интерес исследователей в области координационной химии на протяжении нескольких десятилетий, поскольку обладают редокс-изомерными свойствами. Введение в 4 и 5 положения молекул о-хинонов различных заместителей позволяет варьировать дентатность и редокс-свойства о-хинона. Один из перспективных фрагментов, на основе которого получено большое количество соединений являются 1,3-дитиол-2-илиден производные, обладающих проводниковыми свойствами.

Ранее, на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона уже были получены дитиокарбаматные производные пирокатехинов [1], находящиеся в цвиттер-ионном состоянии, где положительный заряд локализован на атоме азота, а отрицательный на атоме кислорода.

В данной работе представлен способ получения новых цвиттер-ионных производных, у которых положительный заряд делокализован в пятичленном 1,3-дитиольном цикле. Новые соединения были синтезированы по реакции 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с солями дитиобензойных кислот. Исходные соли дитиокарбоновых кислот были получены по реакции сероуглерода с реактивом Гриньяра с последующим превращением в натриевые соли соответствующих кислот. Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР, ИК, УФ спектроскопии, а также методом РСА.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-43-520025 p_a).

Список литературы

[1] Куропатов В.А., Черкасов В.К., Фукин Г.К., Абакумов Г.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. Т. 11. С. 2248-2248.

Гидразиды изоникотиновой и салициловой кислот в превращениях пероксидных продуктов озонлиза α -пинена

Нуриева Э.Р., Мясоедова Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Ишмуратов Г.Ю.

Уфимский институт химии Уфимского научного центра РАН,

Уфа, Россия

E-mail: eva_lala@bk.ru

Синтез соединений с гидразонным фрагментом является актуальным направлением современной органической химии, так как гидразидные и гидразонные группы присутствуют во многих молекулах, обладающих различными видами фармакологической активности [1]. Настоящая работа посвящена озонолитическому синтезу новых оптически активных ацилгидразонов исходя из природного монотерпена (-)- α -пинена **1** и гидразидов изоникотиновой **2** и салициловой **3** кислот.

Стратегия синтеза целевых гидразонов заключалась в озонлизе субстрата **1** в протондонорном (MeOH) или апротонном (CH₂Cl₂) растворителях при 0°C и последующей обработке образующихся пероксидных продуктов избытком гидразидов **2** или **3**. Озонлиз алкена **1** в MeOH с последующей обработкой гидразидом **2** привел к целевому диацилгидразону **4** с выходом 71% в смеси с примесным количеством метилового эфира **5**. При восстановлении пероксидов из субстрата **1** изониазидом **2** в CH₂Cl₂ наблюдается существенное снижение выходов гидразона **4** и преимущественное формирование кетокислоты **7**. Обратная ситуация наблюдается при использовании гидразида салициловой кислоты **3**. Целевой гидразон **6** с более высокими выходами образуются при проведении реакции в CH₂Cl₂ (таблица).

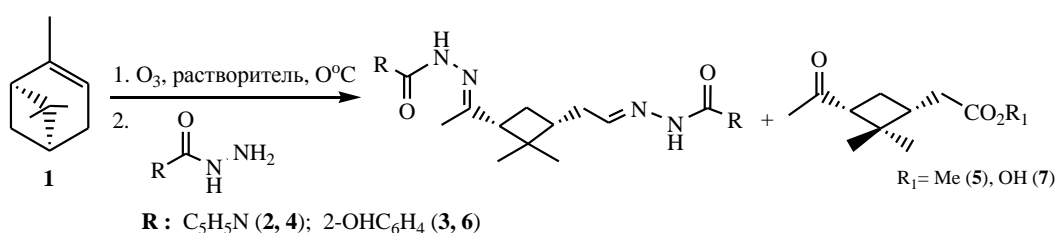


Таблица.

Растворитель	MeOH	CH ₂ Cl ₂
Гидразид	Продукт, выход	Продукт, выход
2	4 (71%), 5 (10%)	4 (24%), 7 (47%)
3	6 (53%), 5 (5%)	6 (70%), 7 (16%)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90083.

Список литературы

[1] Poriołek, Ł. // Med Chem Res. 2017 V. 26. P. 287–301.

**Блок-сополимеры стирола
с 4-винилпиридином и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и
нанокompозитов золота и серебра на их основе**

Обухова К.В.¹, Саломатина Е.В.¹, Пикулин А.В.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ksyu.obikhova.98@mail.ru*

Блочные сополимеры, самоорганизующиеся в доменные структуры с детализацией менее 10 нм, привлекают внимание ученых в последние годы при создании интегральных схем с высокой разрешающей способностью литографических процессов. Фотоиндуцированные нанокompозиты с наночастицами металлов на их основе могут применяться как база фотонной схемотехники в будущих суперкомпьютерных системах. Перспективными в этом отношении являются амфифильные блок-сополимеры, которые в растворе могут самоорганизовываться в мицеллярные агрегаты, выступающие в качестве нано-резервуара, контролирующего размер формирующихся наночастиц металлов.

Целью данной работы является синтез амфифильных диблок-сополимеров стирола (Ст) с 4-винилпиридином (4ВП) или N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) и создание на их основе нанокompозитов с наночастицами золота и серебра. Были получены гомополимеры поли(Ст) с молекулярными массами (ММ) $1.6 \cdot 10^4$ и $4.4 \cdot 10^4$, в присутствии двух передатчиков цепи - 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и трихлорсилана, соответственно. Блок-сополимеры поли(Ст-б-4ВП) и поли(Ст-б-ДМАЭМ) были синтезированы с использованием соответствующих макроинициаторов из поли(Ст) при добавлении новой порции гидрофильного мономера. Методом атомно-силовой микроскопии было доказано существенное различие в структуре поверхности блок-сополимеров – «везикулы» в случае поли(Ст-б-ДМАЭМ), фибриллы у поли(Ст-б-4ВП). В пленках сополимеров были сформированы наночастицы (НЧ) золота и серебра из прекурсоров HAuCl_4 или AgNO_3 при УФ-воздействии. Методом электронной микроскопии показано, что размер НЧ лежит в пределах от 5 до 20 нм. Таким образом, синтезированные сополимеры и нанокompозиты потенциально могут применяться при создании материалов для лазерной фотолитографии с высокой разрешающей способностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 18-79-10262.

Высокоселективные поверхностно импринтированные молекулами холестерина полимерные сорбенты

Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: osipeno4kalex@mail.ru

Избирательность высокоселективных сорбентов осуществляется за счет наличия в полимерной матрице сайтов связывания, обладающих сильным сродством к сорбируемому компоненту. Одним из способов формирования таких сайтов является модификация полимерной матрицы методом молекулярного импринтинга. Целью исследования являлось изучение поверхностно импринтированных сорбентов молекулярно импринтированных сорбентов (МИСов) серии 1 (МИС-1) и гибридных органо-неорганических МИСов серии 2 (МИС-2), которые были синтезированы свободной радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА) в растворе *n*-пропанола. Особенностью метода синтеза МИС-2 являлось присутствие наночастиц Se, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном, в качестве стабилизаторов мономерных капель, синтез осуществлялся по типу эмульсии Пикеринга. Общая концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас.%, соотношение ГЭМА и ЭГДМА – 84 мол.% и 16 мол.%, соответственно. В качестве темплата вводились молекулы холестерина к количеству 4 мол.% (МИС-1-4, МИС-2-4) и 6 мол.% (МИС-1-6, МИС-2-6). Контрольные полимеры (КП-1 и КП-2) были синтезированы аналогично без введения темплатных молекул холестерина. Исследование равновесной сорбции холестерина осуществлялось на фракции сорбентов 160-315 мкм при 293 К.

Метод синтеза КП-1 и КП-2 не влиял на сорбцию холестерина. Исходя из исследования изотерм сорбции по классификации Джайлза, можно говорить о том, что синтез по типу эмульсии Пикеринга привел к снижению сродства сорбционной поверхности ГЭМА-ЭГДМА на МИС-2-4 (S3) по сравнению с МИС-1-4 (L3). Изотермы сорбции на МИС-1-6 и МИС-2-6 можно отнести к H типу классификации Джайлза (H1 и H3, соответственно), что может свидетельствовать о высоком сродстве сорбтива к сорбенту. Увеличение количества вводимых темплатов при синтезе МИС-1 и МИС-2 приводило к увеличению сродства поверхностей сорбентов к молекулам сорбтива.

Таким образом, разработаны методы синтеза поверхностно импринтированных МИСов. Показано, что при ведении в полимеризационную смесь 6 мол% холестерина наблюдалось высокое сродство сорбционной поверхности сорбентов, полученных обоими методами синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 19-33-90003).

Синтез и биологическая активность новых конъюгированных хлориновых фотосенсибилизаторов

Отвагин В.Ф.¹, Нючев А.В.¹, Кузьмина Н.С.¹, Койфман О.И.², Федоров А.Ю.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-*e*₆ и 4-ариламинохиназолина [1, 2]. Предлагаемая схема синтеза позволяет получать конъюгаты, содержащие в своём составе различное количество порфириновых и хиназолиновых фрагментов (рис. 1.).

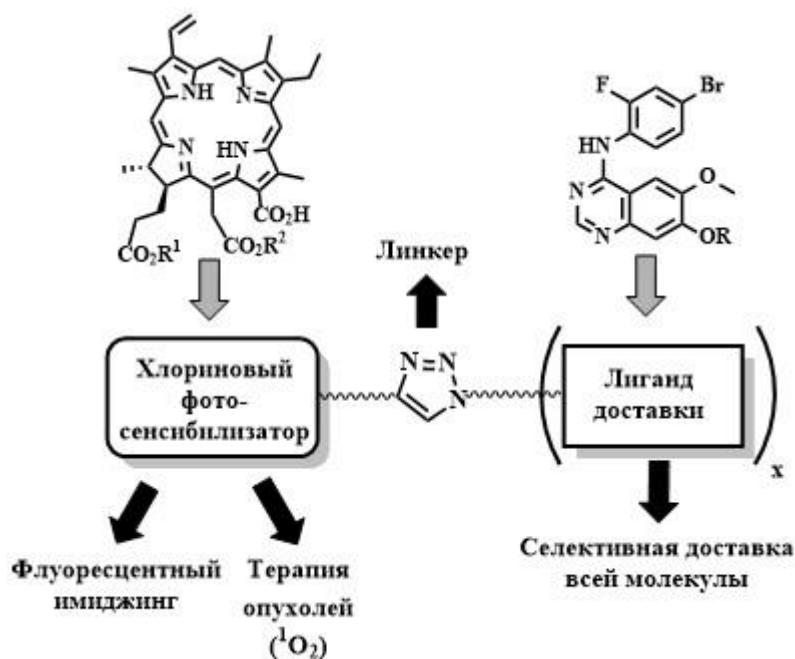


Рис. 1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Список литературы

- [1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 144. P. 740.
[2] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V. et al. // J. Med. Chem. 2019. V. 62. P. 11182.

Получение метиловых эфиров жирных кислот из сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот

Отопкова К.В.^{1,2}, Артемичев Д.А.¹, Балова А.С.¹, Ветрова Д.С.¹, Савельев Д.Г.¹

¹*Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: k.otopkova@gmail.com

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) являются перспективным сырьевым источником для получения широкого спектра промышленных продуктов: лубрикантов, ПАВ, пластификаторов и стабилизаторов ПВХ, ингибиторов коррозии, водоотталкивающих средств, антиблокирующих агентов для переработки пластмасс и др.

Традиционным способом получения МЭЖК является переэтерификация растительных масел (соевого, рапсового, кокосового и др.) метанолом в присутствии гомогенных основных катализаторов - гидроксидов и алкоксидов щелочных металлов. Растительные масла, используемые в настоящее время для производства МЭЖК, имеют достаточно высокую стоимость. Альтернативным сырьевым источником для получения МЭЖК являются более дешевые масла с повышенным содержанием свободных жирных кислот, например, масла после фритюра и животные жиры. Однако такой вид сырья не подходит для традиционных технологий переработки. Свободные жирные кислоты (СЖК) приводят к дезактивации катализатора, снижению выхода МЭЖК, образованию солей жирных кислот (мыл), которые значительно усложняют стадию выделения конечного продукта.

Для переработки растительных масел с высоким содержанием СЖК в МЭЖК необходимо использовать кислотные катализаторы. Проведение процесса переэтерификации с использованием гомогенных минеральных кислот обеспечивает высокий выход МЭЖК, однако требует наличия сложной стадии нейтрализации и приводит к образованию большого количества трудноутилизируемых отходов. Решением данных проблем является использование гетерогенных кислотных катализаторов.

В данной работе проведено исследование активности и стабильности каталитической системы на основе фосфорновольфрамовой кислоты, иммобилизованной в металл-органической каркасной структуре типа MIL-100 (PW12/MIL-100(Cr)). Данная система характеризуется высокой кислотностью, механической и термохимической стабильностью, обеспечивает высокий выход МЭЖК и не приводит к протеканию нежелательных процессов гидролиза и омыления.

C,N-циклометаллированные комплексы палладия(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами

Папина Н.Н., Михердов А.С., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: st037578@student.spbu.ru

Комплексы палладия с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами (ADC) зарекомендовали себя как эффективные катализаторы реакций кросс-сочетания [1]. Одним из наиболее универсальных методов получения комплексов палладия(II) с ADC лигандами является метод, основанный на реакции металлопромотируемого сочетания изоцианидов с NH-нуклефилами [2].

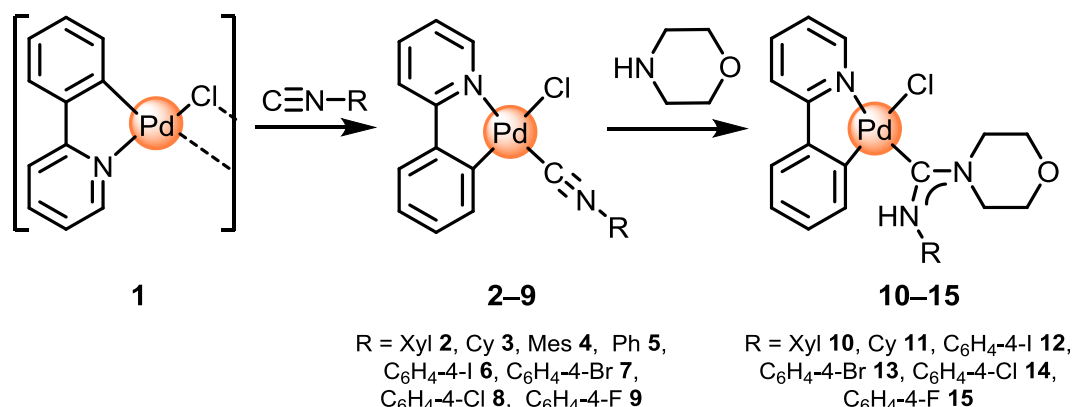


Рис. 1. Синтез циклометаллированных комплексов палладия с ADC лигандом.

В работе синтезирована серия ранее не описанных C,N-циклометаллированных комплексов палладия(II) с изоцианидными лигандами (**2–9**) и установлено, что **2–9** вступают в реакцию сочетания с морфолином, образуя диаминокарбеновые соединения **10–15**. Строение соединений **2–15** определено с помощью комплекса физико-химических методов анализа (HR-MS ESI⁺, ИК-спектроскопия, 1D и 2D спектроскопия ЯМР, PCA).

Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный ресурсный центр по направлению химия».

Список литературы

- [1] V. P. Boyarskiy et al // *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 2029–2056.
 [2] М. А. Kinzhalov, К. V. Luzyanin // *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 399, 213014.

**Исследование молекулярно-массовых параметров сополимера
бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при пост-сополимеризации с
новой порцией бутилакрилата**

Пегеев Н.Л.¹, Маткивская Ю.О.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: nikita.pegeev@mail.ru*

Сополимеры бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) синтезировали с использованием иницирующей системы триэтилборан-кислород (ТЭБ)-кислород в условиях равномерного дозирования активного мономера и охарактеризовали их. По данным спектров ЯМР ¹³C образцов сополимеров рассчитывали коэффициент микрогетерогенности (Км). Результаты расчета Км свидетельствуют о том, что сополимеры БА с ВБЭ имеют близкую к чередующейся микроструктуру цепи при иницировании процесса металлоорганическим инициатором и АИВН. Для подтверждения присутствия в сополимерах БА-ВБЭ лабильной связи (PO-BR₂) использовали его как макроинициатор для прививки новой порции сополимера БА с ВБЭ. Изменения массы и молекулярно-массовых параметров образцов сополимеров БА с ВБЭ при термостатировании в растворе смеси ВБЭ с БА свидетельствует о том, что произошла прививка новой порции сополимера к первоначальному образцу за счет пост-сополимеризации при внедрении новых звеньев мономеров по лабильной связи макроинициатора.

Целью данной работы является синтез привитого сополимера при использовании сополимера БА-ВБЭ с лабильной связью на конце цепи, образовавшейся по схеме обратимого ингибирования, как макроинициатора.

Для проведения синтеза сополимеров в колбу помещали навеску неактивного мономера (ВБЭ), доводили до кипения. После добавляли комплекс ТЭБ-гексаметилендиамин. Для выделения ТЭБ из аминного комплекса в колбу добавили метакриловую кислоту (МАК), а затем при помощи капельной воронки, дозировали раствор навески активного мономера (БА) в течение 20 мин, после чего смесь нагревалась в течение определенного времени. Конверсию мономеров определяли методом гравиметрии. Для получения пост-сополимеров сополимер БА-ВБЭ растворяли в ВБЭ, доводили до кипения. В колбу добавляли рассчитанное количество БА, а затем реакцию термостатировали в течение 5 ч при перемешивании. Для образцов всех сополимеров, выделенных из раствора, анализировали состав методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, молекулярно-массовые параметры методом ГПХ.

Таким образом, для сополимера, полученного компенсационной сополимеризацией бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии иницирующей системы триэтилбор-кислород рассчитан коэффициент микрогетерогенности, а также показана возможность использования сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в качестве макроинициатора для осуществления прививки новой порции бутилакрилата.

Бистиадиазолы: синтез, исследования «структура-свойство»

Петухова Е.А., Суворова Ю.В., Данилова Е.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия*

E-mail: yuliya_butina@mail.ru

Известно, что большинство фармацевтических субстанций в своем составе содержат гетероциклические фрагменты, которые выполняют роль фармакофоров.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны пять двухъядерных гетероциклических диаминов, состоящих из двух фрагментов 1,3,4-тиадиазола, связанных различными спейсерами: метиленовым, этиленовым, пропиленовым, бутиленовым и этениленовым. Все вышеназванные соединения были синтезированы взаимодействием тиосемикарбазида с соответствующей дикарбоновой кислотой в среде оксихлорида фосфора или соляной кислоты. Осадки целевых продуктов выделяли нейтрализацией 40 %-ным раствором щелочи, с последующей промывкой водой для удаления неорганических примесей. Очистку соединений проводили последовательным промыванием органическими растворителями.

Строение бистиадиазолов установлено данными ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для установления геометрического строения полученных продуктов нами выполнены квантово-химические расчеты на уровне DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p). Оптимизация геометрии исследуемых объектов показала, что в молекуле бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)этена по сравнению с остальными бистиадиазолалканами происходит уменьшение длин связей в гетероциклическом фрагменте. Из-за гибкого алкильного мостика тиадиазольные фрагменты расположены под углом, причем от бистиадиазолметана к бистиадиазолпропану наблюдается уменьшение угла между плоскими тиадиазольными фрагментами, при дальнейшем увеличении длины алкильной цепочки происходит увеличение угла. За счет наличия двойной связи молекула бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)этена плоская.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-1396.2020.3).

Модифицированный способ получения полиакрилимидных пенопластов

Пецух Г.Р., Литосов Г.Э.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: gosha.jorov@gmail.com*

Получение полиакрилимидных пенопластов затрудняется многостадийностью процесса, дороговизной технологии и недостаточным выходом целевого продукта. Также к недостаткам производства относится использование большого количества воды, щелочи и кислоты для осаждения продуктов, обязательная сушка материала от избыточной влаги.

Предлагается способ получения газонаполненных полиакрилимидов путем смешения порошкообразных полиакриламида (ПАА), малеинового ангидрида (МА) и щавелевой кислоты (ЩК) [1]. Примеры композиций при различном соотношении компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Примеры рецептуры композиций, режим обработки и физико-механические показатели пенопластов на их основе

№ примера	Соотношение компонентов, %			Режим обработки		Физико-механические свойства	
				Вспенивание	Доотверждение		
	ПА А	МА	Щ К	Темп, °С/Время, ч	Темп, °С/Время, ч	ρ , кг/м ³	σ , МПа
1	91,0	0,0	9,0	230/3	180/3	500	14,08
2	87,7	3,5	8,8	270/1	200/2	315	8,4
3	91,0	4,5	4,5	270/2	200/3	450	13,21
4	88,8	4,5	6,7	270/3	200/1	360	9,27
5	87,0	4,3	8,7	230/1	150/2	230	4
6	83,3	4,2	12,5	230/2	150/3	300	4,1
7	80,0	4,0	16,0	230/3	180/1	305	4,73
8	86,2	5,2	8,6	250/1	150/1	235,5	4
9	83,4	8,3	8,3	250/2	180/3	260	5,26

Полученные пенополиимиды имеют упрощенный технологический способ получения и хорошие термомеханические свойства, что позволяет их применять в авиакосмической отрасли, а также в медицинской технике.

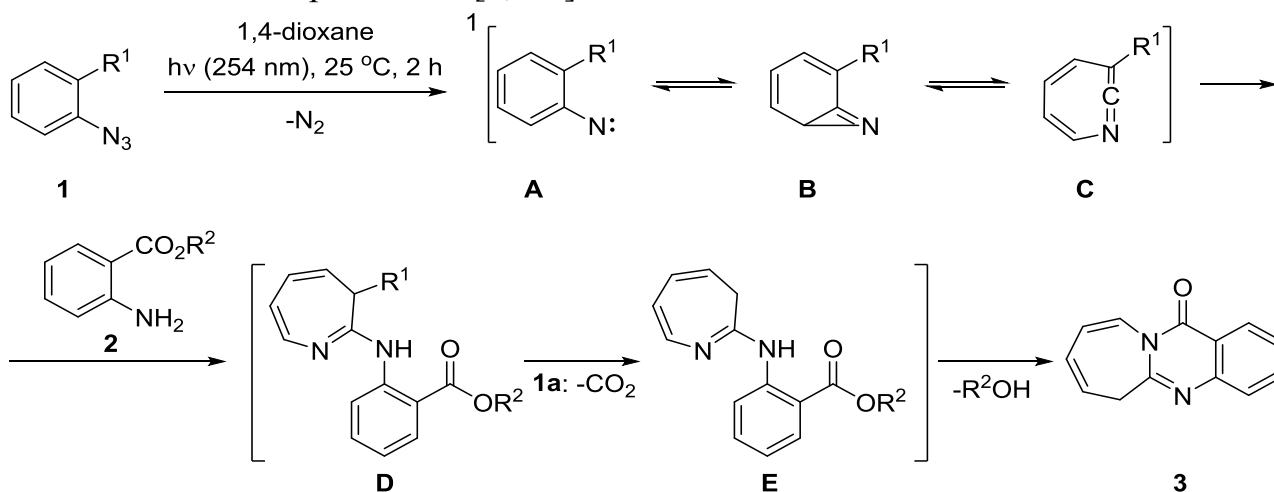
Список литературы

[1] Патент № 2707601 РФ, Способ получения газонаполненных полиакрилимидов. 28.11.2019 / Литосов Г.Э., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Плаксин А.Л., Аликин М.Б. С. 5.

Синтез 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолина

Покровская А.В., Гиричева М.А., Давыдов Д.А., Будруев А.В.
 Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: anya.pokrovskaya99@gmail.com

Фотоиницированной реакцией 2-азидобензойной кислоты **1a** с метиловым и этиловым эфирами 2-аминобензойной кислоты **2a,b** синтезирован 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолин **3**.

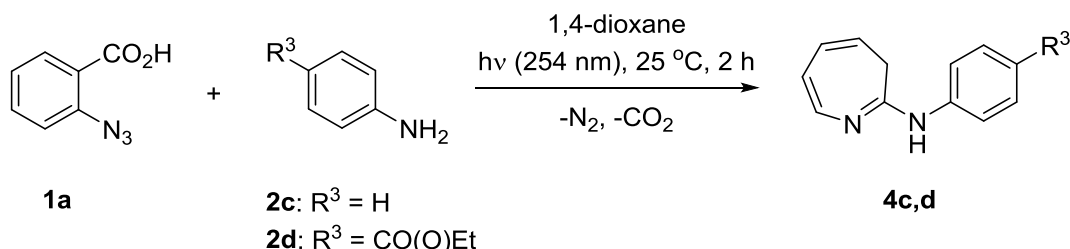


1a: R¹ = C(O)OH 2a: R² = Me
 1b: R¹ = H 2b: R² = Et

1a: 45%
 1b: 10%

Реакция протекает с промежуточным образованием азепина **D**, его последующим декарбосилированием и внутримолекулярной конденсацией.

Дополнительные исследования фотогетероциклизации 2-азидобензойной кислоты **1a** с анилином **2c** и этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты **2d**, как нуклеофильных субстратов, показали, что стадия декарбосилирования предшествует стадии образования азепино[2,1-*b*]хиназолина **3**.



Установлено, что замена 2-азидобензойной кислоты **1a** на фенилазид **1b** приводит к уменьшению выхода целевого продукта более чем в 4 раза, что свидетельствует о стабилизации 1,2-дидегидроазепина **C** карбоксильной группой. Азепино[2,1-*b*]хиназолин **3** выделен методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата. Структура полученного продукта подтверждена методами масс-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Модификация полисахаридов с использованием диоксида тиомочевины

Покровская Е.А., Никулин А.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия

E-mail: lispokr@yandex.ru

Натуральные полисахариды, такие как крахмал и хитозан, не всегда пригодны для использования в промышленности, поэтому их подвергают химической или физической модификации с целью получения необходимых для соответствующего применения свойств. Одним из распространенных методов модификации полисахаридов является окисление. В результате окисления полисахаридов гидроксильные группы в полимерной цепи превращаются в карбонильные и карбоксильные группы. Наличие карбоксильных групп в составе полимера обуславливает снижение вязкости клейстера, приготовленного из модифицированного полисахарида. Стоит отметить, что для хитозана помимо окислительной модификации возможно также гуанидирование.

В настоящей работе для окисления полисахаридов предложено использовать систему диоксид тиомочевины – пероксид водорода, для гуанидирования хитозана диоксид тиомочевины (ДОТМ, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$).

Предложенные способы окисления крахмала и хитозана с использованием системы ДОТМ – пероксид водорода позволяют получать в мягких условиях модифицированные полисахариды, содержащие карбоксильные группы, при этом количество карбоксильных групп в полимере с ростом $[\text{ДОТМ}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ существенно возрастает. При гуанидировании хитозана с использованием ДОТМ степень гуанидирования слабо зависит от отношения $[\text{ДОТМ}]/[\text{хитозан}]$ и составляет 0,25-0,27. Показано, что, в отличие от хитозана, его гуанидированное производное обладает бактерицидными свойствами в близких к нейтральным средах (рН 6,2) как по отношению к грам-отрицательным, так и грам-положительным микроорганизмам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90019).

Комплексы цинка с замещенными оксиакридиновыми лигандами. Синтез, строение, свойства

Полякова С.К.^{1,2}, Балашова Т.В.², Арсеньев М.В.^{1,2}, Румянцев Р.В.²,
Бочкарев М.Н.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний
Новгород, Россия

E-mail: spqrz16968@gmail.com

Комплексы цинка с N[^]O-донорными лигандами, в частности 8-оксихинолинат цинка, являются эффективными фото- и электролюминофорами. В попытке разработать новые люминесцентные материалы были синтезированы структурные аналоги 8-гидроксихинолина, имеющие расширенную π-систему, 1,3-ди-трет-бутил-7-метилакридин-4-ол (H(Acr^{Me})) и 7-бром-1,3-ди-трет-бутилакридин-4-ол (H(Acr^{Br})) и ряд цинковых комплексов на их основе по реакциям соответствующего акридинола с Et₂Zn в соотношении 2:1 и 1:1.

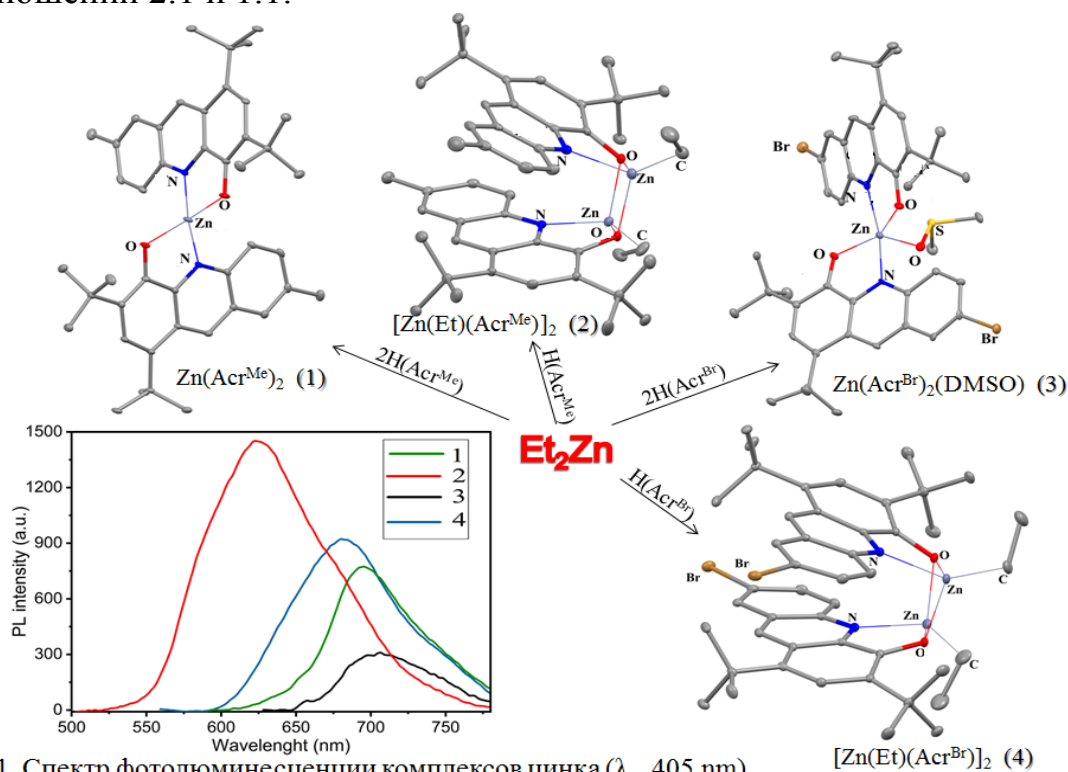


Рис.1. Спектр фотолюминесценции комплексов цинка (λ_{ex} 405 nm)

Результаты исследований показали, что все соединения обладают фотолюминесценцией с λ_{em} 600-700 нм. Кроме того, комплексы Zn(Acr^{Me})₂ и [Zn(Et)(Acr^{Me})]₂ обнаружили слабые электролюминесцентные свойства. Это позволяет проводить поиск новых эффективных люминофоров среди оксиакридинолатных комплексов цинка.

Комплексы цинка с замещенными оксиакридиновыми лигандами. Синтез, строение, свойства

Полякова С.К.^{1,2}, Балашова Т.В.², Арсеньев М.В.^{1,2}, Румянцев Р.В.²,
Бочкарев М.Н.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний
Новгород, Россия

E-mail: spqrz16968@gmail.com

Комплексы цинка с N^O-донорными лигандами, в частности 8-оксихинолинат цинка, являются эффективными фото- и электролюминофорами. В попытке разработать новые люминесцентные материалы были синтезированы структурные аналоги 8-гидроксихинолина, имеющие расширенную π-систему, 1,3-ди-трет-бутил-7-метилакридин-4-ол (H(Acr^{Me})) и 7-бром-1,3-ди-трет-бутилакридин-4-ол (H(Acr^{Br})) и ряд цинковых комплексов на их основе по реакциям соответствующего акридинола с Et₂Zn в соотношении 2:1 и 1:1.

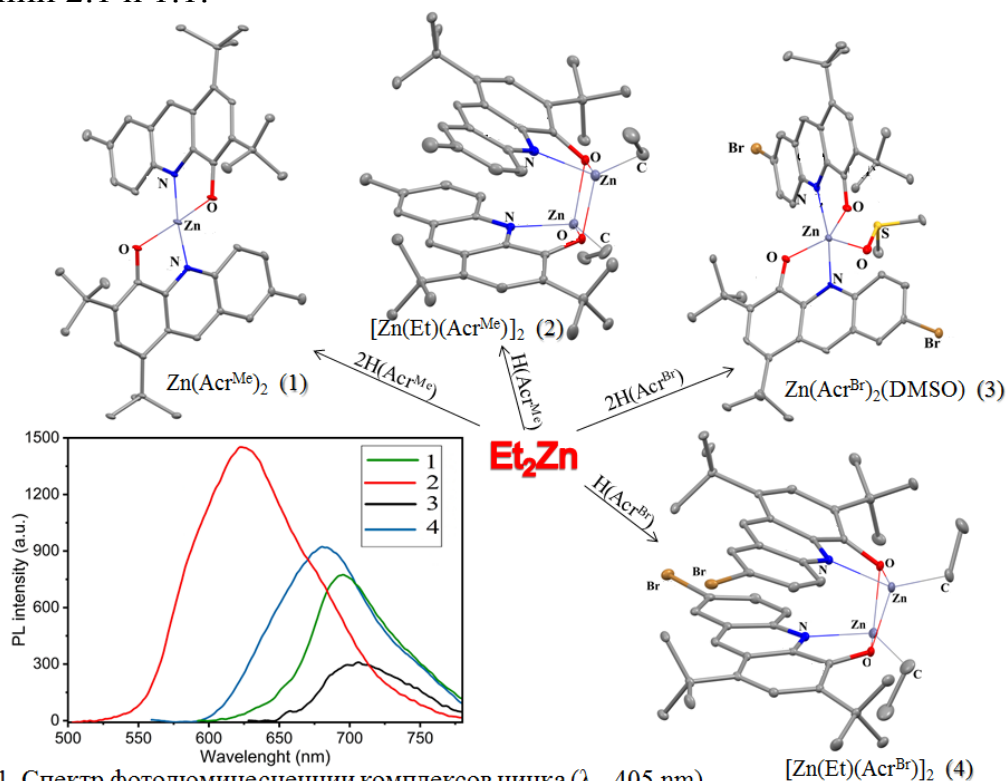


Рис.1. Спектр фотолуминесценции комплексов цинка (λ_{ex} 405 nm)

Результаты исследований показали, что все соединения обладают фотолуминесценцией с λ_{em} 600-700 нм. Кроме того, комплексы Zn(Acr^{Me})₂ и [Zn(Et)(Acr^{Me})₂] обнаружили слабые электролюминесцентные свойства. Это позволяет проводить поиск новых эффективных люминофоров среди оксиакридинолятных комплексов цинка.

Исследование глубины отверждения конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных олигомеров

Полякова Ю.В.¹, Панфилов Д.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yuliapolyakovavr@gmail.com

Эпоксидные пены нашли применение в качестве композитного конструкционного пеноматериала, наносимого на трубы при добыче и транспортировке нефти, так как они имеют хорошую адгезию ко многим подложкам, демонстрируют удовлетворительные механические свойства и являются термически и химически стабильными. В процессе получения изделий контроль глубины отверждения эпоксидных смол позволяет регулировать их структуру и свойства, оптимизировать технологические параметры.

Кафедра химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) занимается получением и модификацией конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных олигомеров и их многокомпонентных смесей, модифицированных продуктами деструкции вторичного полиэтилентерефталата. Целью исследования является изучение влияния различных факторов процесса отверждения на содержание гель-фракции в получаемых пеноматериалах.

Пеноэпоксиды получены в соответствии с разработанной рецептурой. Содержание гель-фракции в пеноматериалах определено методом экстракции в аппарате Сокслета. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание гель-фракции в зависимости от параметров отверждения

Содержание отвердителя, масс. ч.	Цикл отверждения	Содержание гель-фракции, ± 5 %
15	6 ч. при комн. температуре	60
15	8 ч. при комн. температуре	63
15	6 ч. при комн. температуре + 2 ч. при 30 °С	68
15	24 ч. при комнатной температуре	72
15	24 ч. при комн. температуре + 5 ч. при 50 °С	90
20	24 ч. при комн. температуре	82
20	24 ч. при комн. температуре + 5 ч. при 50 °С	92

Согласно экспериментальным данным, увеличение продолжительности процесса отверждения, а также дополнительное термостатирование образцов приводит к возрастанию содержания гель-фракции, что свидетельствует о росте глубины отверждения эпоксидной смолы. Увеличение количества сшивающего агента не оказывает значительного влияния на содержание гель-фракции в изученных пеноматериалах.

Использование шламовых отходов предприятий по переработке бумажной макулатуры в качестве добавки для тампонажных растворов при сооружении нефтегазовых скважин

Поляков И.В., Кондрина Д.А., Баранников М.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: igorpolyakov009@gmail.com

В целях изучения возможности вторичного использования отходов производства бумажных изделий, в том числе салфеток хозяйственно-бытового назначения, исследовали образующиеся в технологическом процессе их получения шламы.

В процессе исследований изучали физико-механические свойства и структуру шламовых осадков, образующихся при гидротермальной обработке исходного бумажного сырья. С этой целью определяли количественный и качественный составы шламовых осадков.

Исследованиями установлено, что сухой шламовый осадок содержит 68-70% органических веществ, 30-32% неорганических веществ.

Методами ИК-спектроскопии, хроматографии, электронной сканирующей микроскопии было установлено, что органическая фаза в основном представлена целлюлозой, её производными, а также высокомолекулярными веществами, содержание которых не превышает 1,5 %.

Неорганическая фаза после прокаливания сухого осадка при температуре 500°C в течение 4ч представляет собой композицию оксидов кальция, кремния, алюминия и включений микроколичеств (не более 0,05%) неорганических солей железа, меди, калия, марганца.

Наличие в шламовых осадках вододиспергируемых органической и неорганической фаз позволяет использовать их в качестве компонента пластифицирующих добавок для тампонажных растворов при сооружении нефтегазовых скважин. При этом улучшаются реологические, физико-механические свойства тампонажных растворов. Увеличивается период начала и окончания схватывания тампонажных растворов, что актуально при сооружении скважин на больших глубинах и в географических зонах с резкими перепадами температур в течение суток. Использование исследованных шламовых отходов в виде водных дисперсий и в составе с другими известными пластифицирующими добавками является перспективным и целесообразным экономически, а с точки зрения защиты окружающей среды актуальным.

Сополимеризация малеинового ангидрида и стеарилметакрилата в присутствии агентов обратной передачи цепи

Пронина Ю.С., Павловская М.В., Арсеньев М.В.,

ННГУ им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, пр.Гагарина,23

E-mail: proninajulia2@gmail.com

Сополимеры с малеиновым ангидридом применяются в качестве присадок к нефтепродуктам, имеющим как улучшенный показатель вязкости, так и улучшенные депрессорно-диспергирующие свойства. Анализ литературных данных о контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратной передачи цепи позволяет сделать вывод о том, что для реакционных систем с участием малеинового ангидрида (МА), применение данного метода мало изучено. Исключением являются системы стирол – малеиновый ангидрид [1] и малеиновый ангидрид – дивиниловый эфир [2]. Поэтому цель данного исследования заключалась в проведении сополимеризации стеарилметакрилата (СМА) с МА в присутствии агентов обратной передачи цепи (ОПЦ) дибензилтретиокарбоната, S,S'- бис(α , α -диметил- α' -уксусная кислота)третиокарбоната, бис(додецилсульфанилтиокарбонил)дисульфида в растворителях толуоле и тетрагидрофуране при 60°C. Сополимеризация СМА с МА протекает до глубоких конверсий. Коэффициенты полидисперстности сополимеров, синтезированных только в присутствии радикального инициатора выше, чем при использовании ОПЦ-агентов. Методами ^1H ЯМР и ИК установлен состав сополимеров. Исследованы низкотемпературные свойства современного дизельного топлива в присутствии синтезированных полимерных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00150).

Список литературы

[1] Chernikova E.// Polymer. 2003. P. 4101-4107.

[2] Сербин А.В // Высокомолекулярные соединения. 2011. Серия Б. Т. 53. №3. С.465-474.

Смешанно-лигандные диоксолен-формазанатные комплексы кобальта

Протасенко Н.А.¹

¹Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: tessun@yandex.ru

Разработка новых полифункциональных молекулярных материалов является одним из интенсивно развивающихся направлений современной химии и наук о материалах и привлекает внимание исследователей по всему миру. В частности активно исследуются координационные соединения переходных металлов с редокс-активными радикальными лигандами (о-диоксолены и их аза-аналоги). Уникальные свойства такого рода комплексов определяются делокализацией или переносом электрона (заряда) между металлом и парамагнитным органическим лигандом, при этом можно влиять на распределение зарядов в системе, варьируя природу иона металла, редокс-потенциал радикального лиганда или путем введения в координационную сферу металла дополнительных лигандов. В ходе данной работы мы осуществили синтез соединений кобальта, сочетающих в себе два типа редокс-активных лигандов диоксолена и формазаната. Исследовали их строение, оптические и магнитные свойства и установили влияние заместителя при атоме углерода в формазанатном лиганде на характер и величину обменных магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами в полученных смешанно-лигандных комплексах.

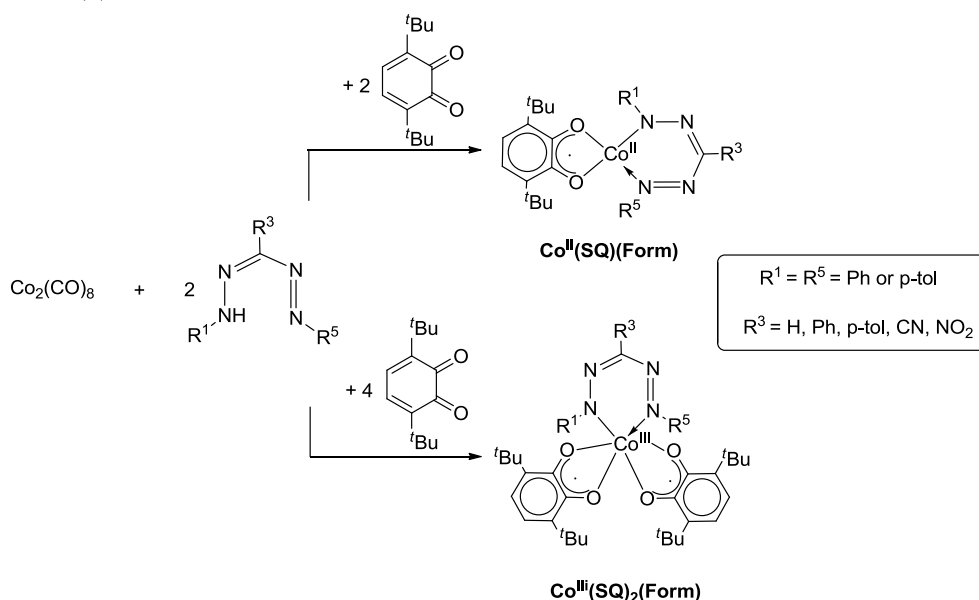


Рис. 1. Схема синтеза диоксолен-формазанатных комплексов кобальта

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00157).

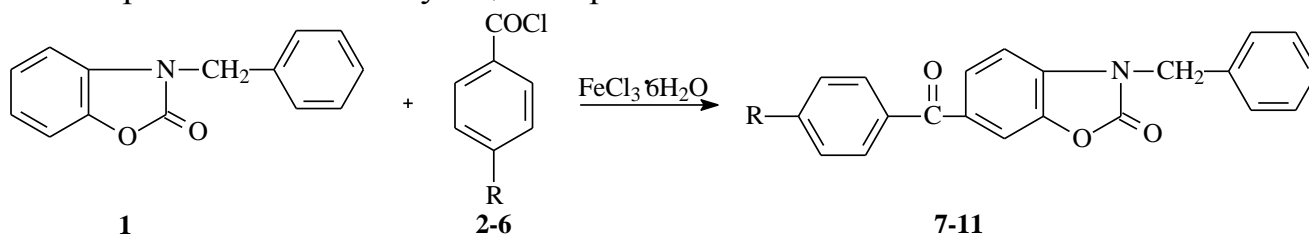
Ацилирование 3-бензилбензоксазолин-2-она хлорангидридами ароматических кислот в присутствии малых количеств шестиводного хлорного железа

Раджабова С.Ю., Нураддинова М.Б., Тахиров Ю.Р.,
Душамов Д.А., Курязов Р.Ш.

Ургенский Государственный университет, Ургенч, Узбекистан
e-mail: yuldash_78@mail.ru

Ранее нами была показана возможность ацилирования бензоксазолин-2-онов [1,2] хлорангидридами ароматических кислот с использованием малых количеств катализаторов в нитробензоле. Однако данные реакции проводятся при температуре 200-210⁰С и отгонка нитробензола очень затруднена, что приводит к осмолению продуктов. Поэтому представлялось интересным осуществить эти реакции и в без растворителя и сопоставить полученные данные.

Реакции 3-бензилбензоксазолин-2-она (**1**) с хлорангидридами ароматических кислот (**2-6**) в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ молей FeCl₃·6H₂O проводили без растворителя при температуре 150-160⁰С. В результате реакций синтезированы соответствующие б-ароил-3-бензилбензоксазолин-2-оны.



2,7 R=H, 3,8 R=CH₃, 4,9 R=OCH₃, 5,10 R=Br, 6,11 R=NO₂;

Выявлены оптимальные условия реакции ацилирования и определена граница применения малого количества катализатора. Как показали наши исследования, реакции проведенные при мольном соотношении реагентов 1:2-6:FeCl₃·6H₂O=1:1,5:1·10⁻² в без растворителя протекают при более низкой температуре (150-160⁰С). По данному методу выходы соединений **7-11** выше, чем проведенных с использованием нитробензола.

Строение синтезированных соединений доказана методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Список литературы

- [1] Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидояттов Х.М. // Химия и химическая технология. Ташкент. 2009. №3. С. 34-35.
[2] Тахиров Ю. Р., Курязов Р.Ш., Садикова С.Б. // Научный вестник СамГУ. 2018. №1. С.100-104.

Синтез и свойства In(III) комплексов производных хлорина

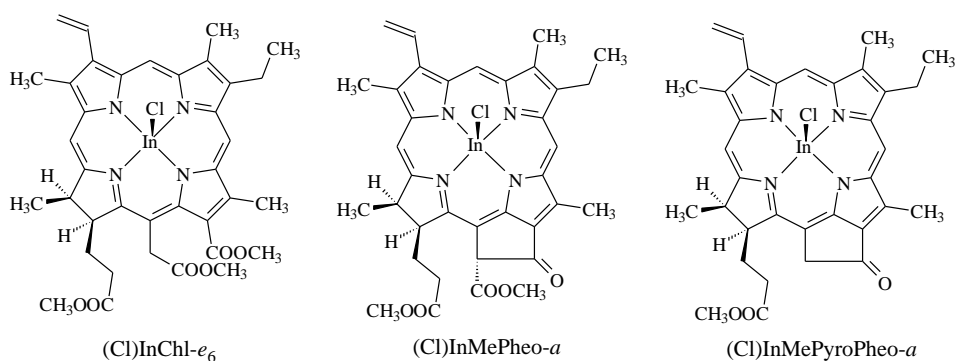
Е.Д. Рычихина, А.И. Коптяев

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: katyarychikhina@gmail.com

В природе хлорофиллы (Mg комплексы хлоринов) участвуют в различных фотопреобразующих процессах, их модифицированные производные используются как хромофоры при создании биоподобных солнечных ячеек разного типа [1]. С этой точки зрения наиболее изученными являются безметалльные хлорины H_2Chl и их комплексы с Zn(II), Cu(II), Mg(II). Варьирование центрального атома металла представляется интересным для поиска новых соединений хлоринового типа для фотовольтаических ячеек. Введение атома индия, вследствие большого ионного радиуса должно приводить к плоскостному искажению макроцикла [2] и менять способность комплекса к агрегации и образованию упорядоченных структур в тонких пленках. Кроме того, комплексы тетрапиррольных макроциклов с In весьма перспективны в качестве оптических лимитеров в нелинейной оптике [3].

В данной работе впервые получены In(III) комплексы триметилового эфира хлорина e_6 ((Cl)InChl- e_6), метилового эфира феофорбида a ((Cl)InMePheo) и метилового эфира пиррофеофорбида a ((Cl)InMePyroPheo), которые образуются при взаимодействии соответствующего лиганда (H_2Chl-e_6 , $H_2MePheo$, $H_2MePyroPheo$), выделенных из спирулины, с ацетилацетонатом индия с последующим замещением при очистке ацетилацетоната на хлорид в качестве аксиального лиганда. В докладе приводятся сравнительная спектральная характеристика (ЭСР, ИК, 1H ЯМР) полученных комплексов, а также предварительные результаты исследования их фотохимических свойств и фотоэлектрических измерений на тонких пленках полученных методом spin-coating.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №20-13-00285).

Список литературы

- [1] S. Duan, Q. Zhou, A. Li, X.-F. Wang, S. Sasaki, H. Tamiaki. // Sol. RRL 2020, 2000162.
 [2] Senge MO, Ruhlandt-Senge K, Smith KM. // Z Naturforsch 1995;50b:139-46.
 [3] Hanack M., Schneider T., Barthel M., et al. // Coord. Chem. Rev. 2001, 219–221, 235-258.

1,2,3-Триазолсодержащие производные 2(5Н)-фуранона и 3-пирролин-2-она

Сайгитбаталова Е.Ш., Рамазанова К.Р, Шутилов И.Д., Газизов Т.А.,
Исламов Д.Р, Лодочникова О.А., Курбангалиева А.Р.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: ESSajgitbatalova@kpfu.ru

Фрагмент 1,2,3-триазола является привлекательным связующим звеном в биоортогональной химии, поскольку он устойчив к метаболическим процессам и способен образовывать водородные связи, что может быть применено для связывания биомолекулярных мишеней. Фрагмент 1,2,3-триазола не встречается в природе, однако синтезированные молекулы, содержащие остаток 1,2,3-триазола, проявили различные виды биологической активности. Данная работа посвящена разработке методов синтеза и изучению строения новых гетероциклических систем, несущих фрагменты 2(5Н)-фуранона, 3-пирролин-2-она и 1,2,3-триазола.

В реакциях 5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5Н)-фуранона (**1**) с различными спиртами в условиях кислотного катализа получены 5-алкоксипроизводные фуранона **2**, которые при обработке азидом натрия были превращены в соответствующие азидофураноны **3** с группой N₃ в четвертом положении ненасыщенного γ-лактонного цикла (рис. 1).

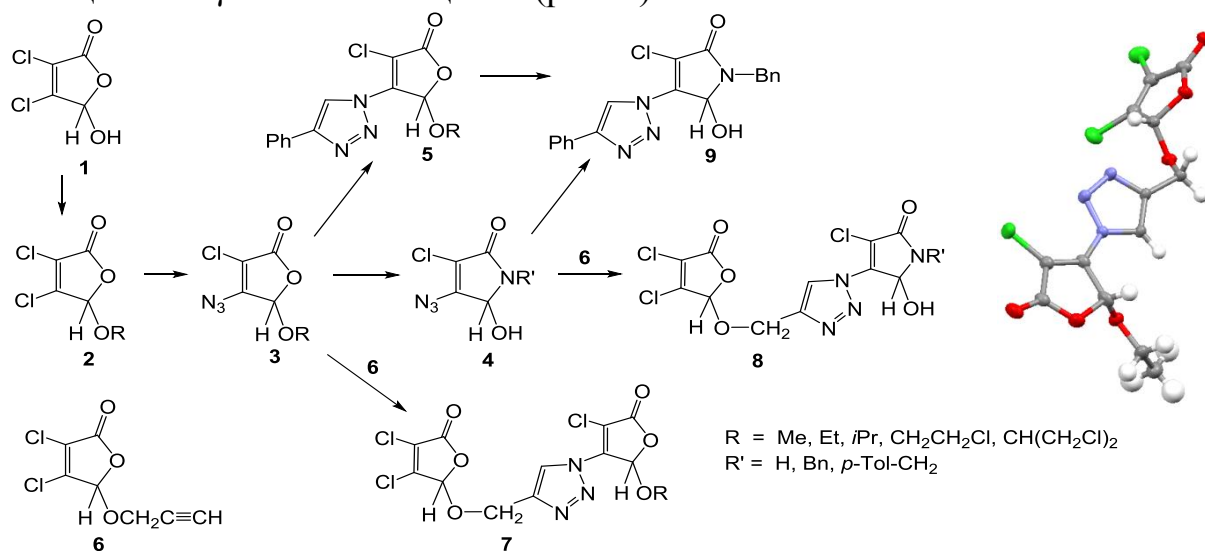


Рис. 1. Синтез 1,2,3-триазолсодержащих производных 2(5Н)-фуранона и 3-пирролин-2-она.

Взаимодействие последних с азотсодержащими нуклеофильными реагентами (аммиак, бензиламины) привело к образованию азидопроизводных ряда 3-пирролин-2-она **4**. Азиды **3** и **4** вовлекались в реакции медь-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения с терминальными алкинами (фенилацетилен, 5-пропаргиллоксифуранон **6**). В результате синтезирована и спектрально охарактеризована серия новых гетероциклов на базе 2(5Н)-фуранона и 3-пирролин-2-она **5**, **7–9**, несущих фрагмент 1,2,3-триазола.

Исследование влияния различных факторов на кинетику окислительной полимеризации п-нитроанилина и о-нитроанилина.

Сатаева А.Р.¹, Терентьева Д.А.¹, Тупиков А.С.¹

¹*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева*

Москва, Россия

E-mail: anzhesata@mail.ru

Современные тенденции в области высоких технологий диктуют всё более высокие требования к применяемым материалам, что способствует развитию новых направлений в исследованиях и поиск новых возможностей для модификации и применения ранее неиспользуемых соединений. Полимерные материалы давно вошли в список привычных вещей, повседневно окружающих нас почти во всех сферах деятельности, однако их потенциал раскрыт ещё не полностью. Так, например, значительный интерес для индустрии микроэлектроники представляют полимеры, обладающие электропроводностью. Электропроводящие полимеры представляют собой органические полимеры способные сочетать в себе высокую проводимость, сравнимую с металлической, уникальные окислительно-восстановительные свойства, а также характерные механические качества пластмасс: гибкость, прочность и т.д.[1]. К таким полимерам можно отнести полианилин и его нитропроизводные. Известно о применении таких соединений для создания перезаряжаемых батарей, суперконденсаторов, светодиодов и транзисторов[2].

В данной работе было исследовано влияние температуры и концентрации катализатора на кинетику окислительной полимеризации п-нитроанилина и о-нитроанилина. Реакцию проводили в присутствии персульфата калия и анилина, выступающего в качестве катализатора. Отмечено, что без использования анилина реакция не протекает. Так же было выявлено, что скорость полимеризации о-нитроанилина значительно меньше, чем п-нитроанилина.

Степень конверсии полимеризуемых соединений определяли гравиметрическим анализом выпадающего в осадок полимера. Полученные полимеры охарактеризованы посредством протонной ЯМР и ИК спектроскопии.

Список литературы

[1] Kumar D., Sharma R. C. // European polymer journal. – 1998. – Т. 34. – №. 8. – С. 1053-1060.

[2] Боева Ж. А., Сергеев В. Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 153-153.

Синтез полистирола, поли(4-винилпиридина) и поли(N,N-диметиламиноэтилметакрилата) в присутствии Si-передатчиков цепи

Семенов Д.В.¹, Саломатина Е.В.¹, Пикулин А.В.², Смирнова Л.А.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: salomatina_ev@mail.ru*

Амфифильные блок-сополимеры в настоящее время представляют значительный научный интерес благодаря своей способности к самоорганизации в селективных растворителях с образованием мицелл, в которых растворимые и нерастворимые сегменты образуют ядро и оболочку, соответственно. Следовательно, эти сополимеры можно использовать для стабилизации коллоидов или в ситуациях, когда их способность к самосборке может оказаться полезной, в частности, при формировании наноструктур в лазерной оптике для получения фотонных кристаллов, вычислительных систем на оптической элементной базе, систем трехмерной оптической памяти, хемо- и биосенсоров, систем “лаборатория на чипе” (lab-on-a-chip), солнечных батарей следующего поколения.

Одним из способов синтеза амфифильных блок-сополимеров является их получение с использованием реакции передачи цепи в присутствии агентов, содержащих в своей структуре функциональные группы, существенно отличающиеся по своей реакционной способности. В качестве таких агентов могут быть выбраны различные силаны, в присутствии которых на первом этапе синтезируются гомополимерные макропередатчики цепи.

Целью работы является синтез макропередатчиков цепи на основе полистирола (пСт), поли(4-винилпиридина) (поли(4ВП)) и поли(N,N-диметиламино-этилметакрилата) (поли(ДМАЭМ)) в присутствии различных силанов, определение константы передачи цепи на Si-содержащие соединения. Гомополимерные макропередатчики цепи на основе полистирола, поли(4-винилпиридина) и поли(N,N-диметиламино-этилметакрилата) синтезированы с использованием динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора ($C = 0,05$ моль/л) и трихлорсилана или диметилхорсилана как передатчиков цепи. Концентрацию последних варьировали в пределах от 1×10^4 до 1×10^2 моль/л. Методом ИК и ЯМР спектроскопии доказано наличие на конце цепи гомополимеров осколков от силанов. С помощью гелепроникающей хроматографии были определены молекулярные массы полимеров, которые в случае максимальной концентрации передатчиков составляли $\sim 4,4 \times 10^4$, $1,5 \times 10^5$ и 1×10^5 для поли(СТ), поли(4ВП) и поли(ДМАЭМ), соответственно. Определены константы передачи цепи на различные силаны в случае каждого полимера. Синтезированные макропередатчики могут быть использованы для получения амфифильных блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 18-79-10262.

Влияния состава реакционной смеси на свойства монолитного сорбента для жидкостной хроматографии

Сесина Н.А.¹, Баринов А.А.¹, Каморин Д.М.^{1,2}, Зарубина И.С.¹, Садиков А.Ю.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Р.Е. Алексеева (Дзержинский филиал), Дзержинск, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия*

E-mail: natashasesina@mail.ru

Создание ионообменных монолитных сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии расширяет область применения ионной хроматографии, позволяющей определять ионы в различных жидких средах. Монолитные сорбенты характеризуются быстрым конвективным массообменом и хорошей гидравлической проницаемостью, обеспечивают высокую эффективность разделения сложных смесей. Однако пористая структура полимерных монолитных сорбентов, полученных даже на основе одного и того же набора мономеров, будет в значительной степени изменяться в зависимости от условий синтеза.

Целью данного исследования была оценка влияния типа используемого порогена (смеси растворителей на стадии полимеризации) и доли сшивающего агента в исходной мономерной смеси на давления, создаваемые колонкой при работе хроматографического комплекса, и эффективность разделения компонентов анализируемой модельной смеси.

Для синтеза полимерных монолитов использовались 2-гидроксиэтил метакрилат (МЭГ), сшивающий агент - этиленгликольдиметакрилат (ДЭГ) и мономер с обменными аминными группами - N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА). Азобисизобутиронитрил был использован в качестве инициатора радикальной полимеризации, а смесь толуола и одного из высших жирных спиртов в качестве порогена.

Были проведены работы по синтезу монолитных колонок с разной долей ДЭГ. Показано, что увеличение доли сшивающего агента приводит к росту достигаемых рабочих давлений в хроматографической системе и снижению проницаемости сорбента. Оптимальным является введение ДЭГ в сорбент в количестве 14-16 % масс. от реакционной смеси, при этом давление составляет 8-10 атм.

Для оценки влияния состава порогена на эффективность разделения были синтезированы колонки с использованием смесей толуола и различных высших жирных спиртов: гептилового, октилового, децилового и тридецилового. Результаты показали, что увеличении доли спирта в составе порогена существенно снижает проницаемость монолитной колонки. При этом наибольшие значения эффективности хроматографической колонки были получены с использованием октилового и децилового спиртов.

Катионный фталоцианин цинка с мета-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)фенилтио заместителями: синтез и фотохимические свойства

Сидунец Ю.А., Зиминов А.В., Серавин Н.С., Рамш С.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ysidunets@yandex.ru

Катионные фталоцианины и их комплексы активно исследуются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической антимикробной терапии (РАСТ), метода эффективной инактивации устойчивых бактериальных штаммов. Химическая структура фталоцианинов может быть легко модифицирована, что позволяет получать соединения с различными фотофизическими и фотохимическими свойствами, которые являются ключевыми для потенциального применения фотосенсибилизатора в РАСТ [1, 2].

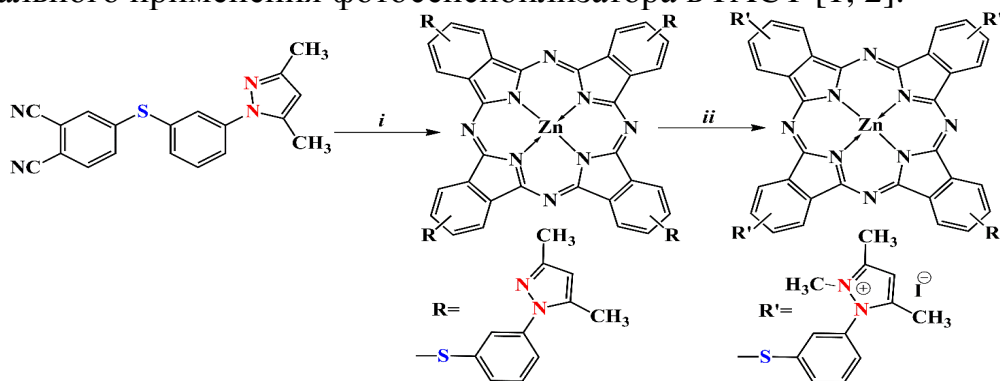


Рис. 1. Схема синтеза нового катионного фталоцианина цинка. Реагенты и условия: (i) пентанол-1, ДБУ, $Zn(CH_3COO)_2$, кипячение (ii) ацетон, йодистый метил, кипячение

Данная работа посвящена синтезу водорастворимого тетраиодида тетракис[3-(2,3,5-триметил-1*H*-пиразолий-1-ил)фенилтио]фталоцианина цинка на основе фталонитрила, полученного по ранее предложенному оригинальному подходу, заключающемуся во взаимодействии гидразинилфенилтиофталанитрила с различными 1,3-дикетонами, приводящий к образованию новых фталонитрилов, содержащих пиразольные гетероциклы. Также были исследованы фотофизические и фотохимические свойства синтезированного металлофталоцианина. Полученный комплекс хорошо растворим в водных растворах и продемонстрировал высокие квантовые выходы синглетного кислорода, превосходящие выходы у уже используемого в РАСТ фотосенсибилизатора Метиленового синего.

Список литературы

- [1] Sobotta L., Skupin-Mrugalska P., Piskorz J., Mielcarek J. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2019. V. 175. P. 72-106.
[2] Fujishiro R., Sonoyama H., et al. // Journal Inorganic Biochemistry. 2019. V. 192. P. 7-16.

Получение гребнеобразных полимеров на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов

Симагин А.С.^{1,2}, Большакова Е.А.², Орехов Д.В.², Казанцев О.А.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

E-mail: alexandrsim11@gmail.com

Метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилаты представляют собой ранее не описанные в литературе водорастворимые макромономеры с олигооксиалкиленовыми блоками. Данные мономеры способны в процессе радикальной полимеризации образовывать гребнеобразные полимеры с амфифильными свойствами. Общая структурная формула данных макромономеров представлена на рисунке 1. За счет варьирования длины гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных олигопропиленгликолевых блоков можно достичь тонкой настройки гидрофильно-гидрофобных свойств получаемых на их основе гомо- и сополимеров.

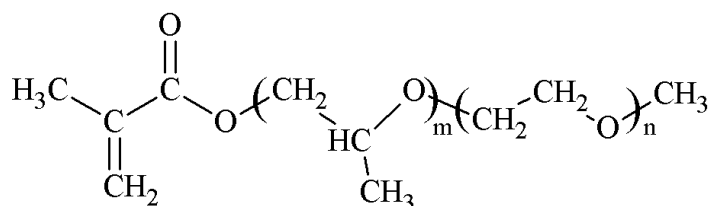


Рис. 1. Структура метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов

Полимеризация осуществлялась в этилацетате при температуре 85 °С в реакторе с обратным холодильником и азобисизобутиронитрилом в качестве инициатора. Время синтеза составляло шесть часов. После синтеза полимеры высаждали в гексане, а затем сушили в вакууме при 80 °С.

Для получения гомополимеров использованы три типа мономеров с идентичным олигоэтиленгликолевым блоком ($n = 7$) и различающиеся длиной олигопропиленгликольного фрагмента ($m = 3, 5, 10$). Для указанных макромономеров была исследована зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации мономера (15, 20 и 30 %). Показано, что предельные конверсии повышаются с ростом содержания мономеров в реакционной смеси (от 47,7-75,3% для 15%-ных составов до 74,0-88,5% для 30%-ных смесей) и достигаются через 4 часа полимеризации. Для составов реакционных смесей с 30%-ным содержанием мономеров были получены кинетические зависимости полимеризации. Установлено, что активности мономеров возрастают с уменьшением протяженности олигопропиленгликольного блока. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00161).

Получение и свойства полимерных композитов на основе полипропилена и оксида алюминия

Смирнов А.В., Базунова А.А.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: a-s1830@mail.ru

В наше время полиолефины являются одними из наиболее часто используемых крупнотоннажных полимеров, которые выпускаются в России. Особую важность среди них имеет полипропилен (ПП). Благодаря сочетанию своих ценных эксплуатационных свойств он нашел обширную область практического применения: при производстве пленки, волокон, и многое другое. Наполненный ПП занимает одно из главенствующих положений среди наполненных термопластов.

Особый интерес в данное время вызывает создание полимерных композитов с наполнителями на основе оксидов металлов. Такие композиты обладают широким набором ценных эксплуатационных свойств. Целью работы являлось изучение физико-механических свойств композитов на основе ПП (ПП Сибур 350) и микродисперсного Al_2O_3 в концентрации 3 % и 5 %. Получение полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) "PlastographEC" (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н при температуре 180 °С с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США) при 210 °С и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине "Shimadzu AGS-X" (Shimadzu, Япония) при температуре 20 °С и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин. Результаты физико-механических испытаний представлены в табл. 1:

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний

Образец	Модуль упругости, Н/мм ²	Прочность при разрыве, Н/мм ²	Удлинение при разрыве, %	Прочность при растяжении, Н/мм ²	Удлинение при растяжении, %
ПП-чистый	1874,2	16,1	1,2	16,1	1,2
+3% Al_2O_3	1937,5	19,6	1,2	19,6	1,2
+5% Al_2O_3	2221,8	20,2	1,6	20,2	1,6

Результаты испытаний показали, что с увеличением процентного содержания Al_2O_3 в исследуемом композите все прочностные свойства композитов увеличиваются, при этом пластичность изменяется незначительно.

По полученным данным можно сделать вывод, что использование Al_2O_3 в качестве наполнителя для полипропилена приводит к улучшению механических показателей готового композита.

Синтез гликокластеров, содержащих фрагменты 4 различных N-гликанов

Смирнов И.С.¹, Замалиева Р.Р.¹, Курбангалиева А.Р.¹, Танака К.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Кластер новаторских исследований RIKEN, Вако, Япония

E-mail: IvSSmirnov@kpfu.ru

N-Гликаны представляют собой олиго- и полисахариды, которые существуют как в свободном виде, так и в виде конъюгатов с белками или жирами и участвуют в ряде важных биологических процессов, например, в адгезии клеток и межклеточном распознавании. Ранее нами были синтезированы гомогенные и гетерогенные гликоконъюгаты на основе N-гликанов и человеческого сывороточного альбумина, содержащего фрагмент флуорофора [1]. Выявлено влияние числа, природы и положения N-гликанов в гликоконъюгате на аккумуляцию и биораспределение *in vivo*.

В данной работе на первом этапе осуществлен синтез серии из 14 гетерогенных гликоконъюгатов, содержащих фрагменты двух различных олигосахаридов. Для синтеза использован ранее разработанный подход, основанный на первоначальном введении фрагментов двух различных N-гликанов в структуру азидсодержащего линкера и последующей иммобилизации N-гликаназидов на альбумин с помощью стратегии двух последовательных клик-реакций [1]. Исследование эффективности распознавания различных линий раковых клеток *in vitro* полученными гетерогенными гликоконъюгатами позволило выявить два гликокластера-лидера, на основе которых были синтезированы N-гликоальбумины с более высокой степенью гетерогенности, содержащие фрагменты 4 различных N-гликанов (рис. 1) [2]. Последние были вовлечены в цикл биологических исследований по оценке селективности их взаимодействия с различными линиями раковых клеток в экспериментах *in vitro*, а в отношении клеток SW620 проведена флуоресцентная визуализация *ex vivo* и *in vivo* в организмах модельных мышей.

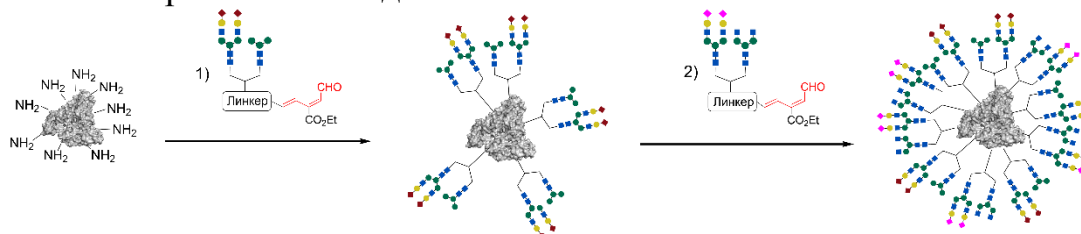


Рис. 1. Гетерогенные гликоальбумины, содержащие фрагменты 2 и 4 различных N-гликанов.

Список литературы

- [1] Latypova L., Sibgatullina R., Ogura A. et al.//Advanced Science. 2017. V. 4. № 2. Art. № 1600394.
 [2] Smirnov I., Sibgatullina R., Urano S., Tahara T., Ahmadi P., Watanabe Y., Pradipta A. R., Kurbangaliev A., Tanaka K. // Small. 2020. V. 16. № 46. Art. № 2004831.

Получение гомо- и сополимеров акрилонитрила методом радикальной полимеризации по механизму с переносом атома катализируемой комплексами меди

Стахи С.А., Гришин И.Д.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: s.stakhi@yandex.ru*

Среди ряда методов проведения процесса радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи особое место занимает контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), которая является одной из наиболее эффективных и широко используемых техник синтеза функциональных полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и строением. Одной из областей применения подобных высокомолекулярных соединений является производство полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора для высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна. Важной задачей данной области является синтез однородных по составу и молекулярной массе сополимеров при относительно высоких скоростях процесса. Для решения данной задачи необходима разработка эффективных катализаторов и выбор подходящих условий синтеза.

Целью данной работы является разработка эффективных каталитических систем на основе бромида меди (I) для контролируемой радикальной гомо- и сополимеризации акрилонитрила по механизму с переносом атома. В качестве сомономеров были использованы метилакрилат и диметилитаконат. В данной работе был представлен нестандартный способ проведения процесса полимеризации в присутствии металлокомплексного катализатора, заключающийся в загрузке в полимеризационную смесь одновременно двух азотсодержащих лигандов. В роли комплексообразующих лигандов использовали следующие соединения: трис(2-пиридилметил)амин, трис[2-(диметиламино)этил]амин и 2,2'-бипиридин. Было установлено, что применение рассматриваемой каталитической системы позволяет получать образцы гомо- и сополимеров акрилонитрила в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. О контролируемом характере процесса свидетельствует линейный рост молекулярной массы (ММ) с конверсией, а также узкое молекулярно-массовое распределение синтезируемых образцов. Были синтезированы узкодисперсные образцы сополимеров с ММ более 100 кДа, что свидетельствует о высокой эффективности предложенной каталитической системы. Кроме того, было показано, что применение бифункционального инициатора позволяет получать образцы ПАН с большей молекулярной массой по сравнению с монофункциональным аналогом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-520016).

Бистиазолы - потенциальные ингибиторы ферментов различных классов

Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Жилинская М.А., Данилова Е.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия*

E-mail: butina@isuct.ru

Современные болезни, вызываемые различными вирусами, постоянная мутация и адаптация патогенных микроорганизмов требуют непрерывной разработки лекарственных препаратов новых поколений. Для целенаправленного синтеза лекарственных субстанций с заданным комплексом свойств и механизмом действия необходимо учитывать влияние структуры соединения на различные виды биологической активности. С этой целью были разработаны программы PASS, GUSAR и Anti-Bac-Pred [1, 2, 3], находящиеся в свободном доступе в сети Internet. Данные программы, основываясь на принципах хемоинформатики, выполняют прогноз спектров биологической и антибактериальной активности, проводят предполагаемую оценку токсического действия исследуемого соединения.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны двухъядерные гетероциклические соединения, содержащие два 1,3,4-тиадиазольных цикла, связанные между собой алкильными спейсерами различной длины. Результаты прогноза были получены в виде спектра биологического действия, который содержал две величины (P_a – быть активным и P_i – быть неактивным) для каждого вида активности.

Так, бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)метан, -этан, -этен с вероятностью 72-75 % могут являться ингибиторами АТФ-азы, убихинон-цитохром с редуктазы, протеинкиназы, т.е. ферментов, участвующих в различных метаболических путях, в частности, в процессе окислительного фосфорилирования. Бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)пропан гипотетически проявляет антидиабетическое действие, бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)бутан потенциально может использоваться в качестве мукомембранного протектора, который выполняет защитную функцию слизистых оболочек организма.

Таким образом, компьютерный прогноз биологических свойств позволил нам предположить, что синтез ряда бистиадиазолов будет целесообразным, а полученные соединения потенциально могут быть использованы в качестве лекарственных субстанций. Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-1396.2020.3).

Список литературы

- [1] Поройков В.В., Филимонов Т.А. // Вестник ВОГиС. 2009. Т. 1. С. 137-143.
- [2] Filimonov D.A. // Biomed. Chem.: Research and Methods. 2018. Vol. 1. P. 1-21.
- [3] Lagunin A.A. // Molecular Informatics. 2011. Vol. 30. P. 241-250.

Привитая полимеризация акриламида на коллаген и желатин в присутствии алкилборана

Сустаева К.С.

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

E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

Прививка акриламида на коллаген или денатурированный коллаген, желатин, проходит в две стадии [1]. Первая – борирование белка за счет гидроксильных групп оксипролина. Вторая – контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования за счет образующихся на первой стадии бороксильных фрагментов.

Синтезированы сополимеры желатина и полиакриламида (ПАА) в присутствии различных концентраций трибутилборана (ТББ). Показано, что доля привитого ПАА и молекулярная масса сополимера возрастают при увеличении концентрации алкилборана. Все образцы сополимеров имеют единственное значение температуры стеклования, которое зависит от концентрации ТББ и отличается от температуры стеклования гомополимеров.

Синтезированы сополимеры коллагена и ПАА при различных температурах 25 – 60 °С. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что сополимеры имеют пористое строение (рис.1, в).

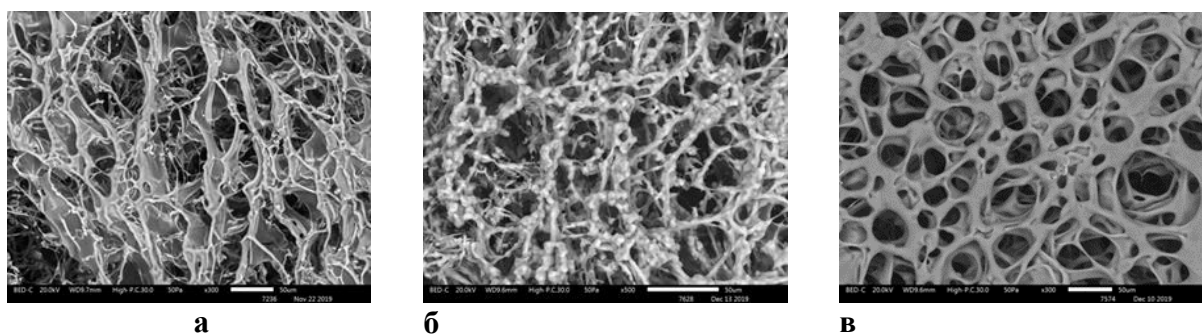


Рис.1 РЭМ-микрофотографии структуры коллагена (а), ПАА (б), сополимера коллагена и ПАА, синтезированного при 60°С (в)

Показано, что температурный режим не оказывает заметного влияния на долю ПАА в сополимере и его молекулярную массу, однако, структура сополимера и его физико-механические свойства различаются значительно.

Список литературы

[1] Kuznetsova Yu.L., Sustaeva K.S., Vavilova A.S., Markin A.V., Lyakaev D.V., Mitin A.V., Semenycheva L.L. // Journal of Organometallic Chemistry. 2020. Article Number: 121431.

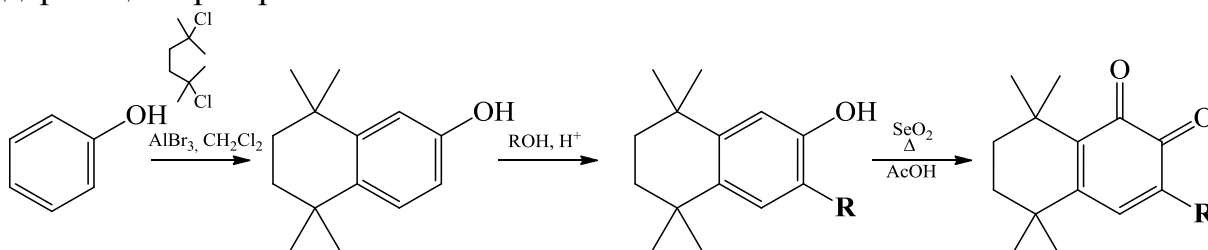
Синтез и фотохимические свойства три-трет-алкилзамещенных о-бензохинонов

Тараканова А.Е.^{1,2}, Шурыгина М.П.², М. В. Арсеньев², С. А. Чесноков²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.
E-mail: anasta5ia.tar@yandex.ru

Пространственно-экранированные о-хиноны, содержащие два третичных заместителя являются фотоактивным компонентом эффективных иницирующих систем радикальной полимеризации олигоэфирметакрилатов под действием видимого излучения. Эффективность фотоиницирующих систем на основе хинонов определяется не только скоростью фотовосстановления, но и ингибирующей способностью соответствующих о-хинонов, при этом чем больше экранирование карбонильных фрагментов, тем меньше ингибирующая способность о-хинонов[1]. В данной работе рассмотрен трехстадийный синтез и изучены фотохимические свойства новых о-хинонов, содержащих три трет-алкильных заместителя.



R = *t*-Pent, *t*-Bu, Ad

Список литературы

[1] Shurygina M. P., Zakharina M.Yu., Baten'kin M.A., Konev A.N., Shavyrin A.S., Chelnokov E.A., Shushunova N.Yu., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. // Eur. Polym. J. 2020. № 127. P.109573

Синтез и изучение спектральных свойств фталоцианинов с магнием и их безметалльных аналогов

Тонкова С.С., Беликова А.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: tonkova2000@mail.ru*

Фталоцианины (Pc) обладают ценными оптическими, термическими и электрохимическими свойствами, вследствие чего представляют большой интерес и могут применяться во различных областях, таких как нелинейная оптика, солнечные элементы, молекулярная электроника, электрокатализаторы и многие другие [1].

В настоящей работе были синтезированы фталоцианинаты магния с цианофеноксильными периферическими заместителями и их безметалльные аналоги. Комплексы с металлом были синтезированы методом темплатного сплавления соответствующего нитрила с ацетатом магния при температуре 190-195 °С в течение 30 минут. Безметалльные соединения получены путем кипячения металлофталоцианинов в концентрированной HCl. Очищали соединения при помощи колоночной хроматографии на силикагеле М60, в качестве элюента использовали хлороформ. Структуру и индивидуальность полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Для полученных соединений были изучены спектральные характеристики в органических растворителях, агрегационное поведение и их время жизни флуоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №17-73-20017).

Список литературы

[1] Günsel A., Günsel E. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. V. 348. P. 57–67. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.07.040

**Повышение селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана по
Принсу с использованием подхода shape selectivity**

Валиев Р.И., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Одним из основных промышленных методов производства изопрена – мономера для изопренового каучука - является «диоксанный» способ, основанный на разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого по реакции Принса из 2-метилпропена и формальдегида. Достоинством этого метода является небольшие энергетические затраты. Однако, существенным недостатком указанного способа производства изопрена является его низкая селективность (не более 70%) по изопрену из-за образования побочных продуктов (гидрированных пиранов, 1,3-диолов и т.д.) на стадии образования ДМД.

Ранее был предложен теоретический подход transition state shape selectivity для увеличения селективности образования 1,3-диоксанов, основанный на сочетании двух основных взаимодополняющих факторов: образовании 1,3-диоксанов внутримолекулярной стабилизацией карбокатиона с участием олигомеров формальдегида (циклическое переходное состояние) и возможности применения подхода shape selectivity. Показано, что зависимость энергии стабилизации переходных состояний 1,3-диоксанов от диаметра полости имеет ярко выраженный экстремум, при этом максимум стабилизации переходных состояний конкурирующих реакций наблюдается при различных значениях диаметров полости углеродных нанотрубок – 9,4 Å в случае 1,3-диоксанов и 10,9 Å в случае гидрированных пиранов. Аналогичные зависимости получены и для цеолитов с максимумом стабилизации при 5,1-5,4 Å.

Полученные ранее теоретически зависимости экспериментально нами подтверждены с исследованием формальной кинетики взаимодействия изобутилена с формальдегидом в присутствии керамических (синтетических цеолитов) и углеродсодержащих (нанотрубок и стеклоуглерода) пористых материалов и ортофосфорной кислоты. Таким образом, нами экспериментально подтвержден подход shape selectivity к повышению селективности образования ДМД по реакции Принса.

Список литературы

- [1]. Vakulin I.V., Talipov R.F. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. 2013. V. 1013. P. 57 - 61.

Синтез и физико-химические свойства алкилзамещенных 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazеинопорфиразинов

А.М.Фазлыева¹, И.А.Скворцов¹, П.А.Стужин¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: alinamf@mail.ru

Порфиразины, содержащие акцепторные 1,4-дiazеиновые фрагменты [1] и их тетрагидрированные производные, обладающие донорными свойствами, [2] описаны в литературе. В работе впервые были получены порфиразины, содержащие 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazеиновые кольца, которые имеют в своем составе акцепторные имино и донорные аминогруппы.

Конденсацией диаминамалеонитрила с ацетоном или циклогексаноном по методике [3] были получены 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрилы, которые в дальнейшем использовались нами для синтеза порфиразинов. Их циклотетраметизация в присутствии алкоголята магния дает комплексы Mg (II), в то время как реакция с алкогольатом лития приводит к образованию соответствующего безметалльного макроцикла (Рис. 1). Полученные соединения были охарактеризованы спектрами MALDI-TOF и ¹H ЯМР [4]. В электронных спектрах поглощения соединения (Рис. 2) характеризуются наличием длинноволновой полосы поглощения в ближней ИК области. Эта особенность является важной характеристикой и предпосылкой для создания на основе данных красителей фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

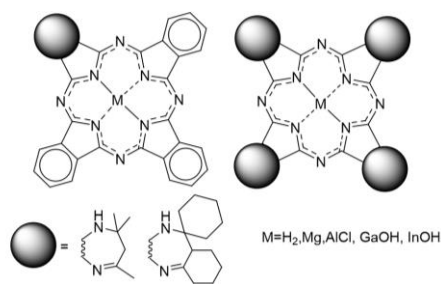


Рис. 3

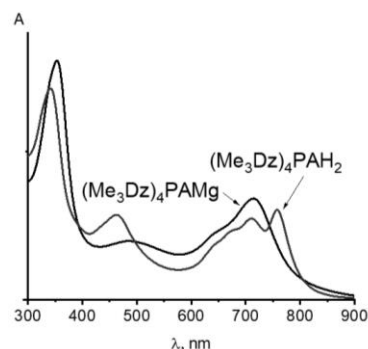


Рис. 4

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-90276).

Список литературы

- [1] Donzello M.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. С. 1553.
- [2] Baum S.M. // J. Org. Chem. 2003. № 5 С. 1665–1670.
- [3] Begland R.W. // J. Org. Chem. 1974. № 16 С. 2341–2350.
- [4] Skvortsov I. A., Fazlyeva A. M., Khodov I. A. // New J. Chem. 2020.

Поиск синтетических путей получения несимметричных фталоцианинов А₃В типа на основе 4-бром- и 4-*трет.*-бутилфталонитрилов

Федотова А.Е., Майзлиш В.Е., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: nastyna_25.05@mail.ru

В последнее время несимметричные фталоцианины вызывают огромный интерес. Соединения подобного типа, обладающие растворимостью в легкокипящих растворителях перспективны в таких областях науки и техники, как оптоэлектроника, сенсорика, медицина. Синтез несимметричнозамещенных макроциклов достаточно сложно реализуется, в связи с этим их свойства изучены в меньшей степени по сравнению с симметричнозамещенными фталоцианинами.

С этой связи целью данной работы является поиск синтетических путей для получения несимметричнозамещенных фталоцианинов А₃В и АВАВ типа на основе 4-бром- и 4-*трет.*-бутилфталонитрилов и изучение их спектральных свойств.

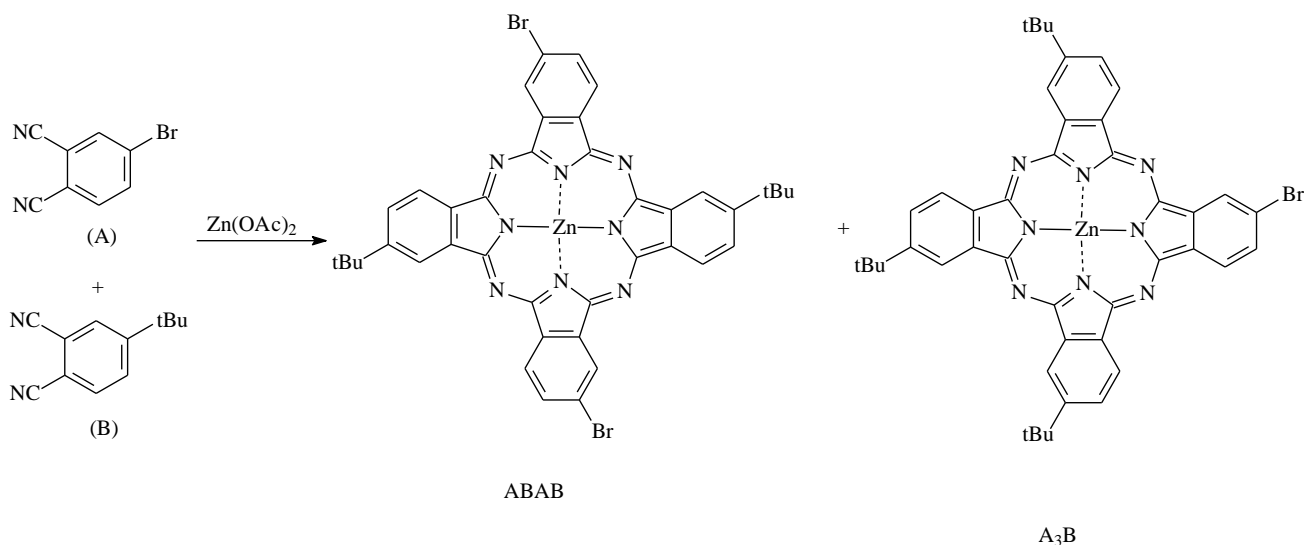


Рис. 1

Синтез осуществляли смешанной конденсацией 4-бром- и 4-*трет.*-бутилфталонитрилов в мольном соотношении 1:6:2 в расплаве при температуре 180 – 185 °С. Разделение полученной реакционной массы проводили на ТСХ. В результате были выделены фракции с высоким содержанием фталоцианина типа А₃В. Строение выделенных соединений подтверждено масс-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 19-73-10107) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

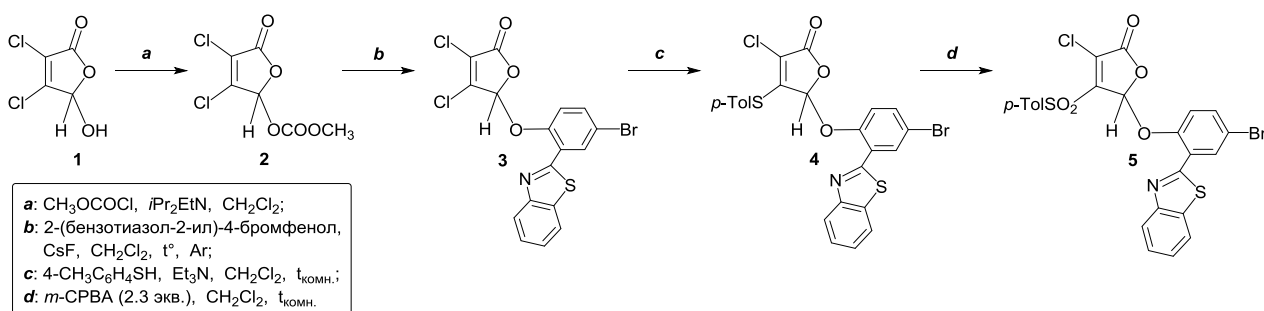
Синтез и свойства флуоресцентного сульфона ряда 2(5H)-фуранона

Хабибрахманова А.М., Шарафутдинов И.С., Каюмов А.Р., Курбангалиева А.Р.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: AMHabibrahmanova@kpfu.ru

Производные пятичленных кислородсодержащих гетероциклов ряда 2(5H)-фуранона играют важную роль в поиске, дизайне и разработке новых фармакологически активных веществ. Ранее среди синтезированных нами производных 2(5H)-фуранона было идентифицировано соединение, содержащее *n*-толилсульфонильную группу, ментильный и лактонный фрагменты, с выраженной специфичностью в отношении бактериальных клеток *S. aureus*, находящихся как в планктонной форме, так и входящих в состав биоплёнки [1]. Данная работа посвящена синтезу флуоресцентного сульфонильного производного фуранона и исследованию его способности проникать в бактериальные клетки. Нами разработан четырехстадийный метод синтеза сульфона **5**, несущего фрагмент 2-(бензотиазол-2-ил)-4-бромфенола в качестве флуорофора, из коммерчески доступной мукохлорной кислоты **1** (рис. 1).

Рис. 1. Синтез флуоресцентного производного сульфона 2(5H)-фуранона **5**.

По данным биологических исследований соединение **5** быстро проникало в клетки грамположительных бактерий и накапливалось там, тогда как грамотрицательные бактерии оставались непроницаемыми и, следовательно, невосприимчивыми к нему. Высказано предположение о возможном молекулярном механизме действия сульфона **5** на *S. aureus*: в бактериальных клетках данное соединение снижает мембранный потенциал, вызывает окислительный стресс, а также повреждает ряд внутриклеточных белков, что в итоге приводит к последующей гибели бактериальной клетки [2].

Список литературы

- [1] Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Baidamshina D.R. et al. // *Frontiers in Microbiology*. 2017. V. 8. Art. № 2246.
 [2] Sharafutdinov I.S., Pavlova A.S., Akhatova F.S. et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. V. 20. № 3. Art. № 694.

1-D, 2-D и 3-D металл-органические координационные полимеры на основе 3,6-ди-трет-бутил-2,5-дигидрокси-пара-бензохинона

Харитонов А.Д.¹, Трофимова О.Ю.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

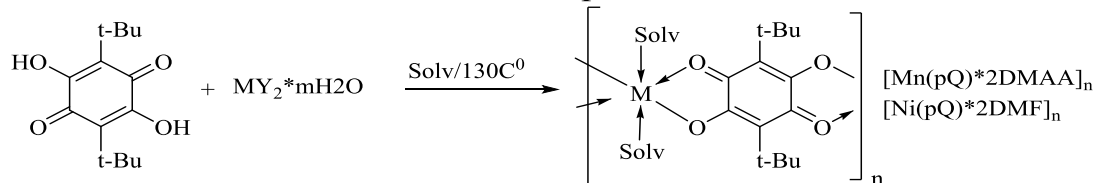
²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: kharitonovalex62@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной структурой, состоящей из металлических ионов или кластеров, связанных органическими линкерами.

Методом сольватотермального синтеза на основе солей металлов и 3,6-ди-трет-бутил-2,5-дигидрокси-пара-бензохинона получены линейные, сетчатые и каркасные МОКП.

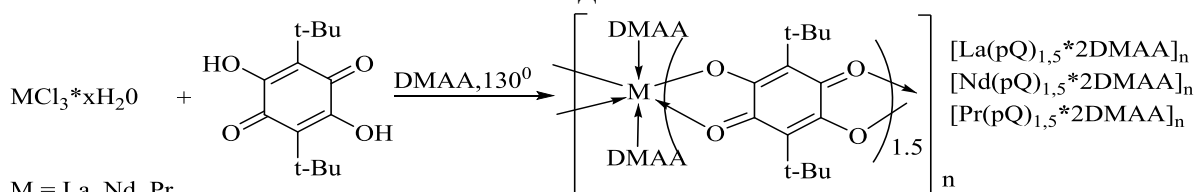
Синтез линейных МОКП никеля и марганца:



M = Mn, Y = ClO₄, m = 1, Solv = N,N'-dimethylacetamide

M = Ni, Y = NO₃, m = 6, Solv = N,N'-dimethylformamide

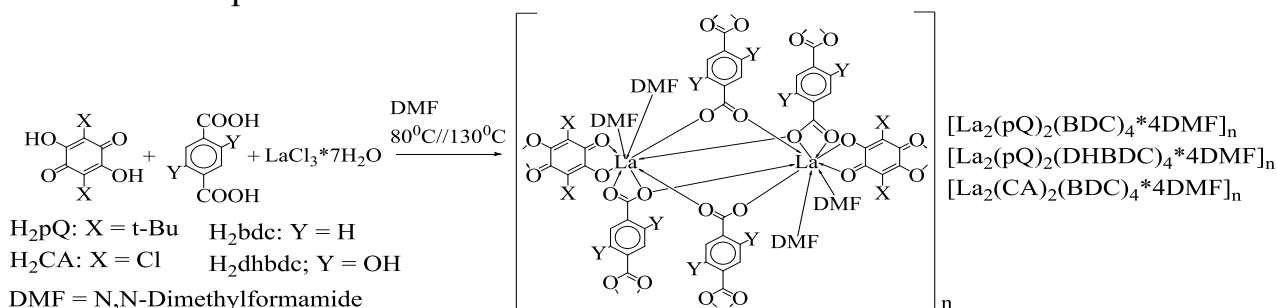
Синтез сетчатых МОКП лантаноидов:



M = La, Nd, Pr

DMAA = N,N-Dimethylacetamide

Синтез каркасных МОКП лантана:



H₂pQ: X = t-Bu

H₂bdc: Y = H

H₂CA: X = Cl

H₂dhbdc: Y = OH

DMF = N,N-Dimethylformamide

Полученные соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04041_мк.

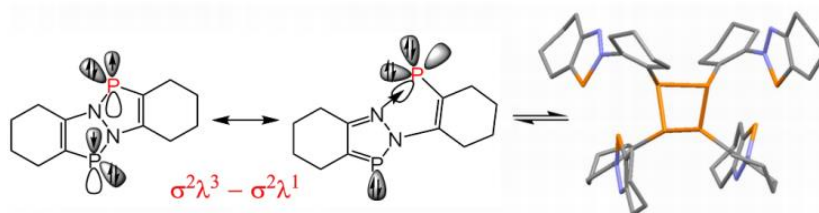
Синтез новых производных 3а,6а-дизадифосфепенталена

Христолюбова А.В.¹, Панова Ю.С.¹, Сущев В.В.¹, Золотарева Н.В.¹,
Корнев А.Н.¹

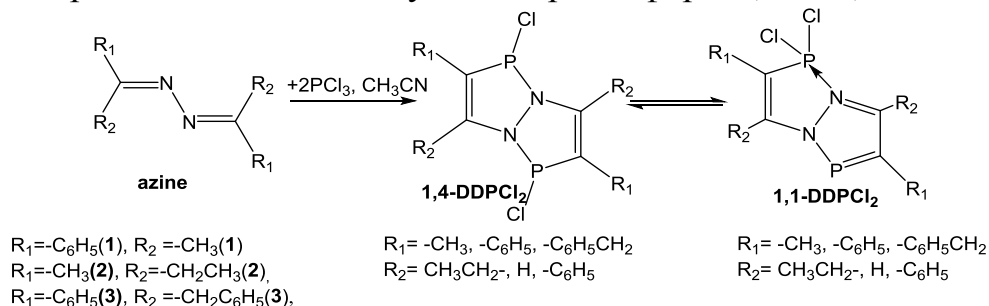
¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской Академии наук, Нижний Новгород, Россия

Email: sasha.sheyanova@bk.ru

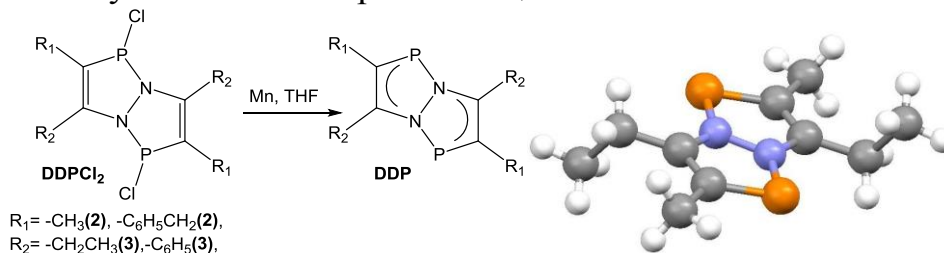
Аннелированный 3а,6а-дизадифосфепентален (DDP) - уникальная система, которую можно рассматривать как 10π-электронную гетероароматическую систему и как стабилизированный фосфиниден. Цель работы заключается в получении ряда новых производных дизадифосфепенталенов и изучении их структурных особенностей и химических свойств.



На основе азинов ацетофенона (**1**), 3-пентанона (**2**), 1,3-дифенил-2-пропанона (**3**) были получены и структурно охарактеризованы новые дихлорпроизводные DDP. Обнаружено, что полученные соединения в растворе находятся в равновесии в виде двух изомерных форм: 1,1- и 1,4.



Два представителя класса DDP были получены при восстановлении дихлоридов (**2**) и (**3**) металлическим марганцем. Согласно РСА гетеропенталеновый PNNP-фрагмент в дизадифосфепенталенах абсолютно плоский, что обусловлено его ароматизацией.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00400).

Исследование реакционной способности связи М-С в трис-алкильных гетеролептические комплексы лантаноидов

Христолюбов Д.О.¹, Любов Д.М.¹, Трифонов А.А.²

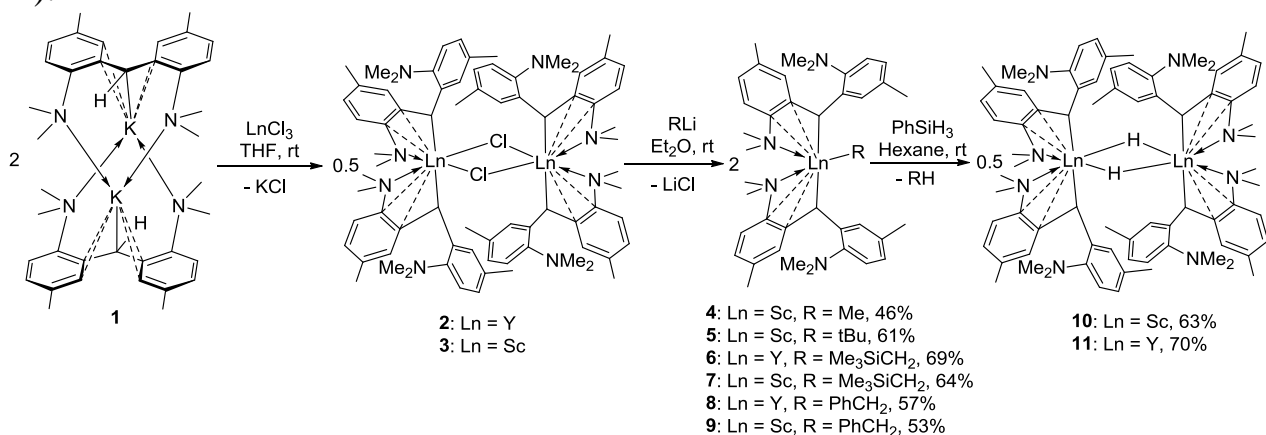
¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

E-mail: sold-art@mail.ru

Металлоорганические производные редкоземельных металлов интенсивно исследуются последние несколько десятилетий в силу их исключительной реакционной способности. Наиболее интересным является использование данных соединений в каталитически трудноосуществимых реакциях активации С-Н связей, гидрофункционализации и полимеризации ненасыщенных субстратов.

В ходе работы была исследована природа и реакционная способность связи М-С различных по строению алкильных лигандов, связанных с одним атомом лантаноида. Гетеролептические моно-хлор алкильные комплексы (**2**, **3**) были получены по реакции метатезиса двух эквивалентов $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2-\text{CH}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (**1**) с LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$). Взаимодействие **2,3** с алкиллитиевыми реагентами RLi ($\text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{PhCH}_2$) приводит к образованию трис-алкильных гетеролептических комплексов лантаноидов $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{LnR}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**4**), $\text{R} = \text{Me}$; $\text{Ln} = \text{Sc}$ (**5**), $\text{R} = \text{tBu}$; $\text{Ln} = \text{Y}$ (**6**), $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$; $\text{Ln} = \text{Sc}$ (**7**), $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$; $\text{Ln} = \text{Y}$ (**8**), $\text{R} = \text{PhCH}_2$; $\text{Ln} = \text{Sc}$ (**9**), $\text{R} = \text{PhCH}_2$), которые были выделены и структурно охарактеризованы. Необходимо отметить, что комплексы **6-9** реагируют с PhSiH_3 исключительно по связи М-С ($\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{PhCH}_2$) с образованием алкил-гидридных комплексов РЗМ (**10**, **11**).



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 19-33-90271.

Равновесие жидкость – жидкость в тройной системе
МЭЖК-вода/H₂O₂-ацетонитрил

Чарыкова Т.А.¹, Ветрова Д.С.¹, Есипович А.Л.¹, Канаков Е.А.¹, Отопкова К.В.^{1,2}

¹Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Дзержинск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: charykova.98@mail.ru

Эпоксицированные эфиры жирных кислот (ЭЭЖК) получили широкое применение в качестве пластификаторов и стабилизаторов ПВХ, растворителей, сырья для производства полиолов, компонентов для смазочных материалов, косметики и фармацевтических препаратов.

В настоящее время более перспективным способом получения ЭЭЖК, основаны на использование «зеленого» окислителя - пероксида водорода, в присутствии гетерогенных катализаторов. Процесс эпоксицирования проводят в среде растворителя-гомогенизатора. Ранее нами было показано, что для достижения высокой селективности образования ЭЭЖК предпочтительно использовать растворители не являющихся донорами водородных связей, при этом наилучшие результаты в процессе эпоксицирования были достигнуты при использовании растворителя - ацетонитрила [1].

В настоящей работе проведены исследования равновесия жидкость-жидкость в тройной системе МЭЖК-вода/H₂O₂-ацетонитрил (рис. 1). Показано, что жирно-кислотный состав МЭЖК не влияет на область не смешиваемости в исследуемой системе. Введение в систему H₂O₂ также не влияет на равновесие.

Полученные данные необходимы для оптимизации процесса эпоксицирования, расчета реакционного оборудования и разработки схемы выделения ЭЭЖК.

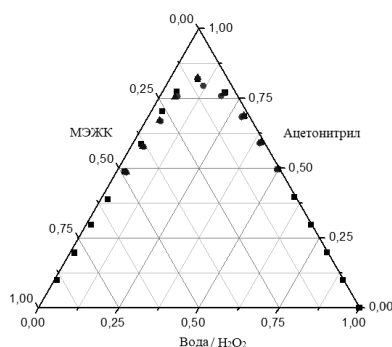


Рис. 1. Равновесие жидкость-жидкость в системе МЭЖК-вода/H₂O₂-Ацетонитрил:

■ – МЭЖК из рапсового масла; ▲ – МЭЖК из подсолнечного масла; ● – МЭЖК из соевого масла. Температура - 40 °С.

Список литературы

[1] Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А. и др.// Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. №1 С. 66-74.

Синтез соединений, содержащих два фрагмента бензотриазола

Чекулаев М. В., Белоусова З. П.

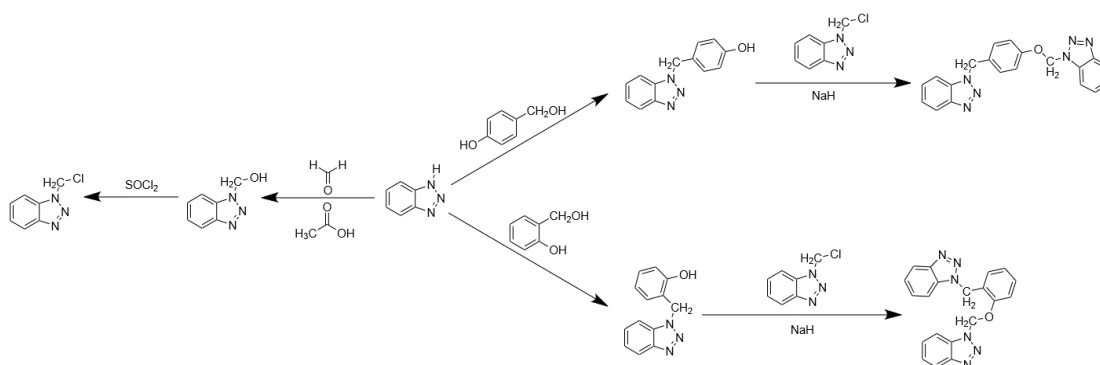
Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С. П. Королева

E-mail: checkulaew.m@yandex.ru

Производные гетероциклических органических соединений широко применяются в промышленности, медицине, а также различных областях науки и техники. Интерес к производным бензотриазола объясняется наличием в его структуре атомов азота пиррольного и пиридинового типа и возможностью существования в виде 1H-и 2H-форм [1].

Цель данной работы – синтез новых соединений, содержащих два фрагмента бензотриазола в виде 1H-формы. Исходные 2- и 4-(1H-бензотриазол-1-илметил)фенолы были получены сплавлением 2- и 4-гидроксибензиловых спиртов с бензотриазолом. Для синтеза 1-[2-(1H-бензотриазол-1-илметокси)бензил]-1H-бензотриазола и 1-[4-(1H-бензотриазол-1-илметокси)бензил]-1H-бензотриазола применяли 1-(хлорметил)-1H-бензотриазол.



Наличие нескольких ароматических фрагментов с высокой электронной плотностью способствует образованию устойчивых хелатных комплексных соединений с различными катионами [2]. Это объясняет их востребованность при получении новых материалов, антикоррозионных и модифицирующих добавок и биологически активных веществ [3]. Выделение продуктов реакций проводилось методом перекристаллизации. Структура полученных кристаллов подтверждалась методами ЯМР ^{13}C и ^1H спектроскопии.

Список литературы

- [1] Берестовицкая В., Липина Э. / Химия гетероциклических соединений. СПб: Изд-во Лань. 2019. С. 256.
- [2] А.В. Богданов, А.Р. Гильфанова, И.Ф. Зарипова и др. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. Вып. 8. С. 1392-1394.
- [3] Пешина Т.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П. // Успехи в химии и химической технологии. т. XXXII. 2018. № 5. С. 109-111.

Синтез комплексов пектина с тетрациклином и их исследование методом ИК спектроскопии

Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Милюков В.А.
 Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
 Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
 E-mail: evchekunkov@gmail.com

Для создания новых нетоксичных лекарственных средств нами были получены комплексы полигалактуроната натрия с гидрохлоридом тетрациклина (ТС·НСl) при варьировании массовых соотношений пектин / гидрохлорид тетрациклина (табл. 1), а также исследованы их физико-химические свойства.

Таблица 1. Характеристики комплексов пектин:тетрациклин

Образец	Массовое соотношение пектин:гидрохлорид тетрациклина	Растворимость, %	pH (± 0.005)	$[\alpha_D^{20}]$, град.	Кинематическая вязкость, мм ² /с (± 0.001)
Комплекс 1	8.0:1.0	99.33	5.647	+183	1.458
Комплекс 2	5.7:1.0	99.33	5.293	+187	1.452
Комплекс 3	4.4:1.0	99.33	5.286	+165	1.462
Комплекс 4	3.6:1.0	99.33	5.125	+163	1.464
Комплекс 5	3.1:1.0	96.00	5.032	+159	1.456

Комплексообразование полигалактуроната натрия с гидрохлоридом тетрациклина было исследовано с помощью физико-химических методов (ИК и УФ спектроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, динамическое светорассеяние). На рис. 1 приведены ИК спектры ПГNa и его комплексов с ЛС.

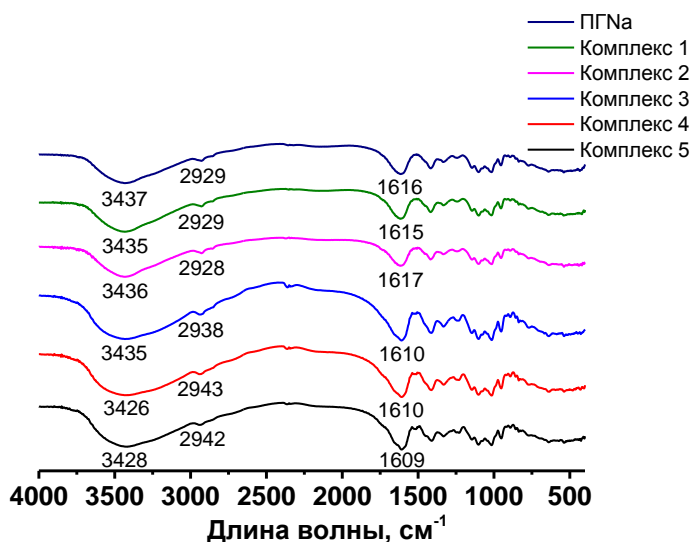


Рисунок 1. ИК спектры полигалактуроната натрия (ПГNa) и его комплексов с гидрохлоридом тетрациклина (комплексы 1-5)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90222).

Синтез и спектральные характеристики Sn(IV) октаэтилпорфиринов

Шинкаренко А.В., Русанов А.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,
Иваново, Россия*

E mail: nastay13schinkarenko@gmail.com

Sn(IV)-порфирины уже нашли применение в катализе и синтезе наноматериалов. Ранее [1], нами синтезированы и идентифицированы комплексы олова(IV) с β -бромзамещенными тетрафенилпорфиринами. С целью разработки эффективных методов синтеза Sn(IV)-октаэтилпорфиринов в настоящей работе проведено сравнительное исследование реакций комплексообразования 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**1**) и его кадмиевого комплекса (**2**) с хлоридом олова(II) в диметилформамиде (ДМФА).

Показано, что реакция комплексообразования порфирина **1** с SnCl₂ (мольное соотношение реагентов 1:10) в кипящем ДМФА протекает в течение 40 мин с образованием дихлор-Sn(IV)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**3**). При взаимодействии Cd(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина с хлоридом олова(II) (мольное соотношение реагентов 1:5) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 15 мин образуется комплекс олова **3**. При хроматографии полученного соединения на основном оксиде алюминия (Merck) с помощью дихлорметана, затем хлороформа получен дигидрокси-Sn(IV)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**4**). Реакция металлообмена Cd(II)-5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**5**) с SnCl₂ (мольное соотношение реагентов 1:5) в ДМФА при комнатной температуре в течение 30 мин приводит к образованию дихлор-Sn(IV)-5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**6**). При хроматографии комплекса **6** на оксиде алюминия получен дигидрокси-Sn(IV)-5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**7**). Показано, что при взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**8**) с хлоридом олова(II) (мольное соотношение 1:5) в ДМФА при комнатной в течение 10 мин образуется неустойчивый Sn(IV)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (**9**). Соединение устойчиво в растворе ДМФА в течение нескольких суток, диссоциирует до исходного порфирина при хроматографии на оксиде алюминия (элюент - дихлорметан) и при анализе на масс-спектрометре. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Чижова Н.В., Шинкаренко А.В., Мамардашвили Н.Ж. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88 (12). С. 2044-2048.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00078А.

Гидрофобизация поверхности органо-неорганических сополимеров на основе полититаноксида и гидроксипропиламметакрилата

Широкова М.В., Рябкова О.А., Саломатина Е.В.

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

E-mail: marya.vadimovna@mail.ru

В повседневной жизни для поддержания свежести поверхностей необходимо их регулярное очищение с использованием дезинфицирующих моющих средств. Для снижения экономических затрат и экологической нагрузки, связанной с их использованием ученые по всему миру разрабатывают адаптивные материалы, способные к самоочищению под действием факторов окружающей среды. Многообещающими в этом отношении являются покрытия с "эффектом лотоса", светорегулируемой смачиваемостью и возможностью фотокаталитического разложения на их поверхности загрязнителей и патогенных бактерий за счет солнечного излучения. Такие материалы могут быть созданы на основе оптически прозрачных органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО), в котором при действии света происходит обратимый одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$.

В работе были синтезированы органо-неорганические сополимеры на основе $Ti(OPr^i)_4$ и гидроксипропиламметакрилата (ГЭМА), проведена их гидрофобизация введением в состав полимерной матрицы звеньев 2-этилгексилакрилата (ЭГА) или обработкой их поверхности латексами поли(1,1,5 – тригидроперфтораамилакрилата) (Л1) или сополи(1,1,5 – тригидроперфтораамилакрилата-стирола) (Л2), исследованы оптические свойства материалов и смачиваемость их поверхности водой во время УФ-облучения и после его окончания в нескольких циклах использования. Светопропускание всех синтезированных материалов составляет ~ 90%. Методом РФА доказано, что ПТО внутри материалов имеет структуру близкую к анатазной. Обнаружено, что увеличение в составе сополимеров содержания звеньев ГЭМА приводит к увеличению начального контактного угла смачивания их поверхности водой. При действии УФ-света угол смачивания сополимеров водой снижается с ~80° до ~10° за 4 часа облучения. Введение в состав материала звеньев более гидрофобного ЭГА, по видимому, экранирует ПТО от УФ-света, что приводит к менее выраженной гидрофилизации поверхности таких сополимеров при световом воздействии. Обработка материалов латексами приводит к гидрофобизации их поверхности, угол смачивания снижается с 97° до 10° (Л1) и с 95° до 30° (Л2) при УФ-воздействии в нескольких циклах использования. Таким образом, полученные материалы перспективны для создания самоочищающихся покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ННГУ им. Н.И. Лобачевского (грант № Н-47-99-2020-2021) и РФФИ (№ 19-03-00843).

**Синтез N-[3-(диметиламино)пропил]ацетамида в присутствии
аминоспиртов и гликолей**

Ширшин К.К., Зольнова А.Д., Коротаев М.С., Есипович А.Л., Рогожин А.Е.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
(Дзержинский филиал), г. Дзержинск, Россия
E-mail: kkshirshin@mail.ru

В настоящее время всё большее значение для практического применения приобретают амиды уксусной кислоты. Так, например, N-[3-(Диметиламино)пропил]ацетамид (ДМАПАА), получаемый в процессе амидирования уксусной кислоты (или её эфиров) 3-диметиламино-1-пропиламином (ДМАПА), используется в промышленности в качестве со-катализатора в синтезе пенополиуретанов с улучшенными физическими свойствами. Число потенциальных применений данного амида постоянно увеличивается, в том числе в фармацевтике. Например, ведутся активные исследования по использованию ДМАПАА в качестве блокатора натриевых каналов мембран кардиомиоцитов

В настоящее время для проведения процессов предлагаются гомогенные основные катализаторы - гидроксиды и алкоксиды щелочных металлов. Несмотря на высокую каталитическую активность, использование данных катализаторов обуславливает необходимость стадий нейтрализации и выделения продукта, а также приводит к образованию значительных количеств отходов. Таким образом, в связи с ужесточением экологических норм и необходимостью повышения энергоэффективности технологических процессов, одной из важнейших задач является поиск новых более эффективных и экологичных каталитических систем.

В последнее время одним из перспективных направлений считается катализ водородными связями, основанный на нековалентном взаимодействии гидроксильных или аминных групп. В данной работе в качестве катализаторов реакции амидирования эфиров уксусной кислоты ДМАПА был рассмотрен ряд гидроксилсодержащих органических соединений: одноатомные спирты, аминспирты и полиолы.

На основании проведенных исследований было установлено, что введение в систему одноатомных спиртов (до 10% масс.) не способствует ускорению реакции амидирования. В то же время введение аминспиртов различного строения приводит к увеличению начальной скорости реакции в 2-2,5 раза. Добавление к реакционной массе аналогичных количеств глицерина, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля способствует увеличению начальной скорости амидирования в 4,8, 4,9 и 5,2 раза, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №19-73-00276).

Сложные эфиры целлюлозы с лимонной кислотой из древесных отходов

Шмидт А.А., Собко Ю.М., Жупикова А.В., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе нашей работы было проведено взаимодействие древесины осины с лимонной кислотой в среде толуола при продолжительности 0,5 – 5 часов с варьированием температуры от 20 до 60 °С. Полученные продукты, отмытые от непрореагировавшей кислоты, анализировали на содержание связанной лимонной кислоты (рисунок 1).

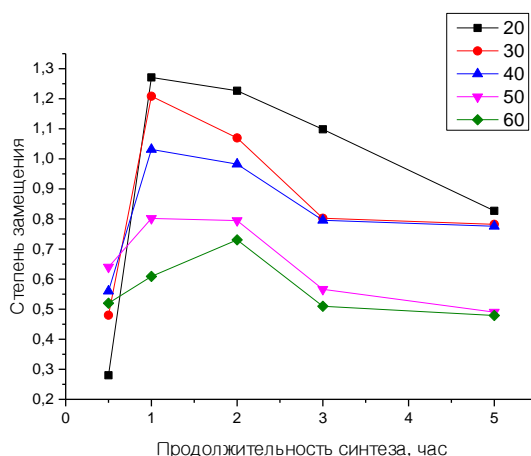


Рис. 1. Степень замещения в полученном продукте при различных температурах

Полученные данные показывают, что реакция лучше при низких температурах. Повышение температуры может приводить к деструкции полимеров древесины и побочным реакциям конденсации лимонной кислоты.

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

Полученные данные позволяют сделать заключение о возможности ацилирования древесины многоосновными кислотами в неполярных средах.

Список литературы

[1] Протопопов А.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса / Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2016. № 2. С. 171-176.

Влияние природы растворителя на характер процесса radical trap-assisted Atom Transfer Radical Coupling

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: fatimahs@mail.ru

Разработка различных механизмов контролируемой радикальной полимеризации открыла возможность для создания полимеров заданной молекулярной массы и сложной структуры. Один из таких путей заключается в осуществлении реакции сочетания по технологии radical trap-assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC). Нами проведена оптимизация RTA-ATRC путем подбора растворителя, обладающего наибольшей координационной способностью и обеспечивающего растворимость всех компонентов.

Реакции сочетания гомополимеров на основе бромсодержащего полистирола осуществляли по технологии RTA-ATRC при температуре 80°C с участием *S*-фенил-*N*-трет.-бутилнитрона (ФБН) в соотношении компонентов [ПС]:[ПМДЭТА]:[CuBr]:[Cu]:[ФБН]=1:5:5:5:5 в следующих растворителях: толуол, этилацетат, бензол, ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ).

Сравнение кривых молекулярно-массового распределения (ММР) исходного образца полистирола (ПС) и образцов, полученных по технологии RTA-ATRC, выявило, что наименее эффективно процесс сочетания проходит в среде толуола и этилацетата. В бензоле степень сочетания увеличивается до 0.68, но наилучшим образом RTA-ATRC протекает в среде ацетонитрила и ТГФ, в случае которых достигается максимальная степень сочетания $\chi_c=0.90$.

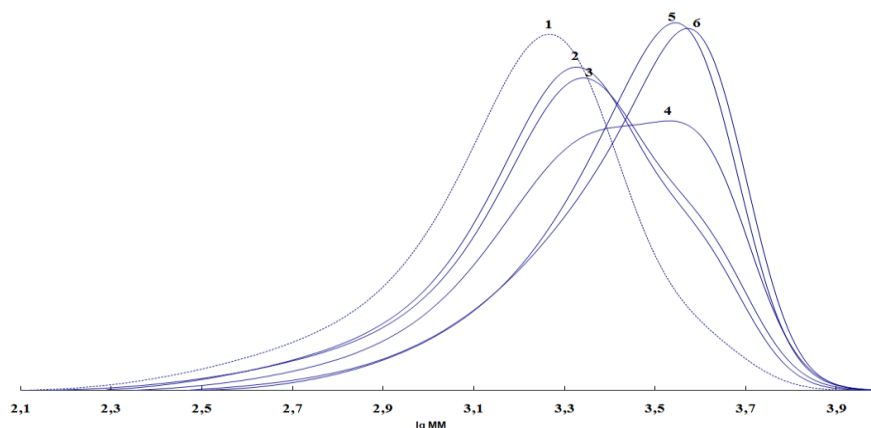


Рис.1. ММР исходно ПС (1), а также кривые ММР, продуктов реакций сочетания RTA-ATRC при температуре 80 °С в 2 мл растворителя: толуол (2), этилацетат (3), бензол (4), ацетонитрил (5), ТГФ (6). Время реакции 30 мин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00150).

Синтез и электрооптические свойства асимметрично-замещенных производных тетрафенилпорфирина

Шорохова Т.В.,¹ Хрушкова Ю.В.,¹Иванова Ю.Б.,² Пуховская С.Г.,²
Сырбу С.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: jjiv@yandexl.ru

Осуществлён направленный синтез несимметрично замещённых порфиринов – производных тетрафенилпорфина, содержащих в качестве функциональной группы аминокислотные остатки, которые могут быть использованы в качестве «якорных» групп, для встраивания в структуру белковой молекулы. При многостадийном синтезе были применены как известные литературные методики, так и собственные оригинальные разработки, позволяющие получить целевые продукты с большим выходом. Полученные соединения охарактеризованы комплексом спектральных методов, подтверждающих их строение и чистоту. Для 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина H₂P1, 5-(4'-глицинациламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфина H₂P2 и 5-(4'-N-третбутоксикарбонилглицинаминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина H₂P3 методом спектрофотометрического титрования измерены константы основной и кислотной ионизации. В системе АН – НСЮ₄ для 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина обнаружено, что протонирование может осуществляться последовательно сначала по периферии молекулы, а затем по центральным атомам азота. Несимметричная архитектура замещения способствовала стабилизации протонированных форм, что позволило выделить и спектрально охарактеризовать H₃P⁺ и H₄P²⁺ для каждого порфирина. Константы кислотной ионизации определены в системе ДМСО – КОН[222]. Электроно-донорная природа растворителя данной жидкофазной системы привела к нивелированию констант ионизации по первой и второй ступени, что позволило определить только их суммарные значения для порфиринов H₂P1, H₂P2, H₂P3. Полученные результаты полезны для более полного понимания особенностей процессов переноса протонов с участием порфиринов в природных системах. Это позволяет расширить фундаментальные представления о функционировании биопорфиринов *in vivo* и на основе этого моделировать биохимические процессы с участием порфиринов в сложном многокомпонентном донорно-акцепторном окружении.

Работа выполнена в части проведенного синтеза при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214.

Химическая модификация триазолсодержащих макроциклических систем для создания материалов с практически полезными свойствами

Шрам Т.М.,¹ Кустова Т.В., Знойко С.А.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: melenchuktv@mail.ru

Основанием для систематического поиска макрогетероциклических соединений с практически ценными свойствами является химическая модификация макросистемы путем введения фрагмента-фармакафоров или введением заместителей по периферии.

В данной работе, строительными блоками для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами служат триазольные фрагменты-фармакафоры и 4,5-замещенные фталонитрилы с карбоксигруппами.

Выбор таких соединений обусловлен тем, что 3,5-диамино-1,2,4-триазол (гуаназол) и его производные – это один из наиболее перспективных объектов для химической модификации, и, что особенно важно, эти соединения используются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов [1]. Введение карбоксильных групп придает растворимость в воде [2], проявляет каталитическую активность [3], демонстрирует интересные фотофизические и фотохимические свойства [1, 4]. Сочетая ценные свойства прекурсоров, можно создать функциональные материалы с практически полезными свойствами.

В работе показана возможность получения циклических и нециклических (трехзвенных продуктов) соединений на основе гуаназола с 4,5-замещенными фталонитрилами с карбоксигруппами. Предложена стратегия синтеза, подобраны условия синтеза. Строение полученных соединений доказано с помощью современных физико-химических методов исследования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2020-0008.

Список литературы

- [1] Машковский М.Д. Лекарственные средства /М.Д. Машковский, 16-е изд., перераб., испр. и доп.- М.: Новая волна, 2012. 1216 с.
- [2] Sakar Mübarak Abdalrazaq, Beyza Cabir, Selçuk Gümüş and Mehmet Salih Ağırtaş. // Heterocycl. Commun. 2016. V. 22(5). P. 275-280.
- [3] Vashurin A.S., Maizlish V.E., Pukhovskaya S., Voronina A., Kuzmin I., Futerman N., Golubchikov O, Koifman O.I. // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2014. V. 18. P. 1-9.
- [4] Mahmiani Y., Sevim A.M., Gul A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 321 P. 24-32.

Получение сложных эфиров целлюлозы с адипиновой кислотой из отходов деревопереработки

Штепенко Д.Е., Гречко А.Н., Протопопов А.В.
*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия*
E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе проведенной работы, нами было исследовано взаимодействие древесины осины с адипиновой кислотой в среде толуола. Реакцию проводили в течении 2, 3 и 5 часов при различных температурах.

В качестве ацилирующего агента была выбрана адипиновая кислота, которая является двухосновой карбоновой кислотой. Продукты взаимодействия с данной кислотой являются перспективными материалами с сетчатой структурой или, в зависимости от степени взаимодействия, сложными эфирами с свободной ионной группой. По завершению процесса были получены продукты, плохо смачиваемые водой и хорошо взаимодействующие с толуолом. Для полученных продуктов исследовано содержание связанной карбоновой кислоты и рассчитана степень замещения в сложном эфире целлюлозы.

Таблица 1. Степень замещения в полученных продуктах ацилирования

Продолжительность синтеза, час	Температура синтеза, °С			
	30	40	50	60
2	0,35	0,42	0,45	0,74
3	0,46	0,85	1,24	1,54
5	1,02	1,46	2,06	2,82

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения в области 3600 см^{-1} в результате уменьшения количества свободных гидроксильных групп и увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

Полученные данные показывают возможность взаимодействия древесины с дикарбоновыми кислотами. Полученные продукты обладают термопластичностью и высокими гидрофобными свойствами.

Список литературы

[1] Протопопов А.В., Штепенко Д.Е., Гречко А.Н. Доклады XXVIII международной науч.-практич. конф.; под общ. ред. В.М. Панарина. – Тула: Инновационные технологии, 2020. – С. 13-15

Влияние рН среды на структурообразование сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой

Шумилова Е.Ю., Нецадимова Е.А., Протопопов А.В.
 Алтайский государственный технический университет
 им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
 E-mail: a_protopopov@mail.ru

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида. При этом достигнутая степень замещения составляет практически от 1 до трехзамещенного сложного эфира.

Для полученных сложных эфиров крахмала [1] нами было изучено влияние рН среды на вязкость растворов и структурообразование. Вязкость растворов измерялась на вискозиметре Убеллоде.

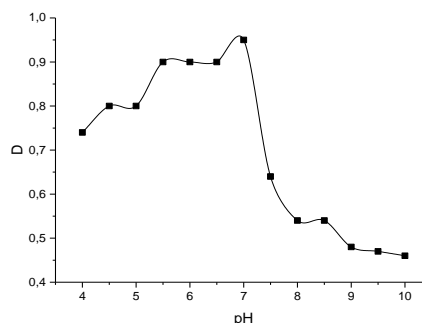
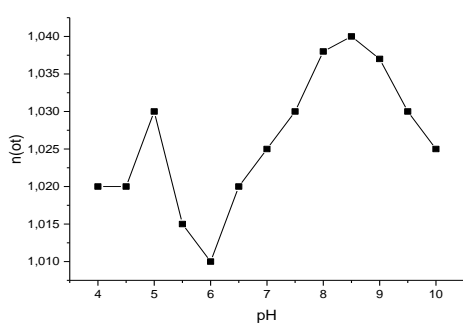


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора от рН среды

Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора сложного эфира крахмала от рН среды

Вязкость раствора изменяется нелинейно с ростом рН среды, при этом наблюдается минимум вязкости при нейтральном рН. При подкислении раствора вязкость незначительно возрастает и в более кислой среде происходит некоторое ее снижение. В щелочной среде происходит резкий скачок вязкости.

Зависимость оптической плотности раствора сложного эфира крахмала от рН среды показывает экстремальный характер с максимумом при рН 7. Из полученных данных можно предположить образование изоэлектрической точки сукцината крахмала при нейтральной среде.

Список литературы

[1] Шумилова Е.Ю., Нецадимова Е.А., Протопопов А. В. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (25 мая 2020 года, г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2020.

СЕКЦИЯ 2

Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Получение и исследование процессов формирования стеклокерамики на основе висмутсодержащего стекла и алюмоиттриевого граната методом ТГ-ДСК

*Игнатова К.Ф., Балуева К.В., Ростокينا Е.Е., Комшина М.Е.,
Плехович А.Д., Кутьин А.М.*

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний
Новгород, Россия*

E-mail: balueva@ihps-nnov.ru

Алюмоиттриевый гранат, легированный ионами редкоземельных элементов (RE:YAG), является одним из ключевых материалов квантовой электроники и лазерной инженерии. Особое значение среди таких материалов имеют лазерные элементы на основе Er:YAG, широко применяемые в медицинских лазерах, стоматологии и научном приборостроении. Основопологающей проблемой в этом направлении является получение материалов с нулевой пористостью, высокой фазовой и химической чистотой. Альтернативным подходом к решению имеющихся проблем является разработка стеклокерамических материалов на основе Er:YAG. Улучшение, в частности, оптических свойств стеклокристаллического материала с равномерно распределенной в стекле тонкозернистой кристаллической фазой $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$, обусловлено сочетанием традиционно используемых оптических свойств стекла с более выраженными для кристаллов оптическими характеристиками, присущими почти идеальной поликристаллической структуре $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$ в стекле. Сочетание указанных фаз повышает показатели диэлектрических свойств, твердости и механической прочности, термической и химической стойкости. По литературным данным нами была выбрана система стекла Bi_2O_3 – B_2O_3 – BaO , исходя из ряда физико-химических характеристик: T_g , плотности, показателя преломления и окна прозрачности.

Данная работа посвящена получению и термическому исследованию процессов формирования стеклокерамики с различным соотношением $(Y_{0.95}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ и стекла системы Bi_2O_3 – B_2O_3 – BaO .

Для достижения высокой степени гомогенности смеси синтез проводили по ранее разработанной методике на основе агрегативно устойчивых гидрозолей составов $5AlOOH \cdot 3(Y,Er)(OH)_2(OOCCN_3)$, к которым добавляли расчетное количество компонентов стекла в форме раствора. Затем проводили сушку при температуре 200°C. Таким образом, была подготовлена серия образцов с различным мольным соотношением керамики и стеклообразующей системы (20, 40, 60 и 80 мол.%). Исследование образцов было проведено в неизотермических условиях методом ТГ-ДСК на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Germany), что позволило изучить процессы, протекающие при формировании стеклокерамики, а также спрогнозировать оптимальные режимы термообработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-73-10110).

Фазообразование в рядах фосфатов натрия, циркония и металлов в степени окисления +2

Бедин В.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: thesilantday@gmail.com

Соединения со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) зарекомендовали себя как вещества, имеющие высокую химическую, термическую и радиационную устойчивость и обладающие важными практическими свойствами: теплофизическими, оптическими, каталитическими, ионпроводящими, каталитическими.

В данной работе проведено исследование фазообразования фосфатов $\text{Na}_{1+2x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Ni, Mn). Образцы синтезированы золь-гель методом и исследованы методами порошковой рентгенографии.

В ряду $\text{Na}_{1+2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, согласно данным рентгенографического анализа, получены ограниченные твердые растворы NZP-строения в интервале $0 \leq x \leq 1.5$ (рис. 1а). Образцы представляли собой белые порошки. Температура синтеза никельсодержащих фосфатов составила 923 К. Образцы были термически стабильны до температур не ниже 973 К.

Рентгенограммы образцов $\text{Na}_{1+2x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ показали образование в этой системе ограниченных твердых растворов структурного типа NZP в интервале значений $0 \leq x \leq 1$ (рис. 1б). Температура синтеза марганецсодержащих фосфатов составила – 973 К

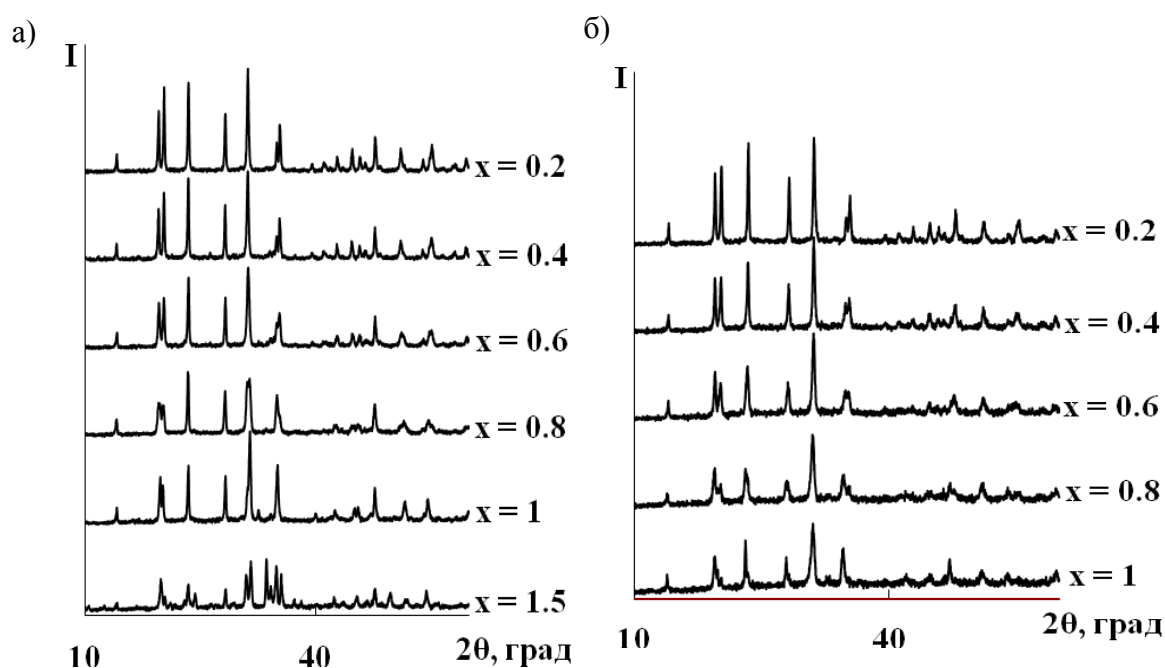


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов $\text{Na}_{1+2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_{1+2x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (б)

Гидролитическая устойчивость цезийсодержащего фосфата структурного типа коснарита

Григорьева О.П.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksankagrigorevaa@mail.ru

Перспективной областью применения сложных фосфатов каркасного строения является их использование в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов. В настоящей работе исследована выщелачиваемость цезия из образца $\text{Na}_{2.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (каркасное строение, структурный тип коснарита) в дистиллированной воде согласно ГОСТу Р 52126-2003.

Рентгенофазовый анализ исследованного образца показал отсутствие изменений их фазового состава после проведения экспериментов.

Кинетическая кривая выщелачивания цезия от времени для изученного фосфата приведена на рис. 1. Скорость выхода щелочного металла в жидкую фазу была максимальна в первые сутки исследования и быстро уменьшалась со временем. Установившаяся скорость выщелачивания Cs из исследованного образца составила величину $\sim 10^{-3}$ г/(см²·сут).

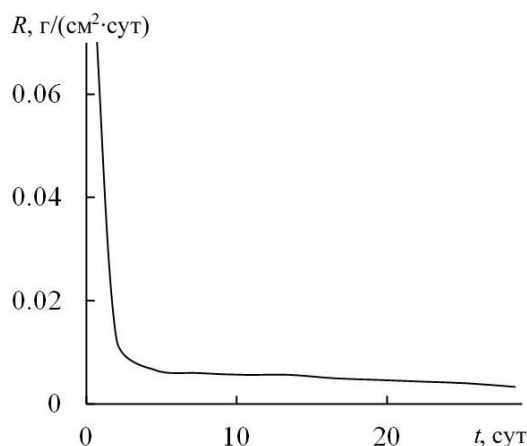


Рис. 1. Скорость выщелачивания цезия из $\text{Na}_{2.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от времени.

Известно, что скорость выщелачивания цезия из различных видов стекол, применяемых для отверждения радиоактивных отходов, составляет 10^{-4} - 10^{-6} г/(см²·сут), скорость выщелачивания цезия из цементированных и битумированных форм 10^{-3} - 10^{-5} г/(см²·сут). Таким образом, по уровню гидролитической устойчивости изученный фосфат не уступает используемым в настоящее время матричным материалам. Из полученных и литературных данных о катионных замещениях в каркасных структурах можно заключить, что вещества структурного типа коснарита могут рассматриваться в качестве перспективных матриц-фиксаторов крупных щелочных металлов, прежде всего, цезия.

Поиск цитотоксических агентов в ряду разнолигандных комплексов Cu(II) и Zn(II) с полипиридинами и 5-(4-хлорфенил)тетразолом

Ермакова Е.А.^{1,2}, Еремина Ю.А.^{1,2,3}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

³Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, Новосибирск, Россия

E-mail: ermakova2299@gmail.com

Поиск эффективных препаратов, подходящих для лечения онкологии, и в тоже время обладающих малым количеством побочных эффектов, является центральной проблемой современной медицинской химии. В этой области многообещающие результаты показали комплексы эндогенных металлов с полипиридинами, поэтому целью данной работы стало получение разнолигандных комплексов Cu(II) и Zn(II) с 5-(4-хлорфенил)тетразолом и полипиридиновыми лигандами. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа. Для ряда комплексов установлены молекулярная и кристаллическая структуры. Исследование цитотоксической активности проводилось на клеточных линиях Нер2 (карцинома гортани) и НерG-2 (гепатоцеллюлярная карцинома). Цитотоксическая и цитостатическая активности комплексов в большей степени определяются свойствами полипиридиновых лигандов и увеличиваются в следующем ряду: 2,2'-бипиридин < 4,4'-диметилбипиридин < 1,10-фенантролин < 4,7-диметилфенантролин. Среди полученных соединений самой высокой цитотоксичностью обладает комплекс Cu(II) с 4,7-диметилфенантролином ($IC_{50} = 1,8 \pm 0,3$ мкМ – клетки НерG-2), при этом комплексы Zn(II) обладают только цитостатическими свойствами (рис. 1).

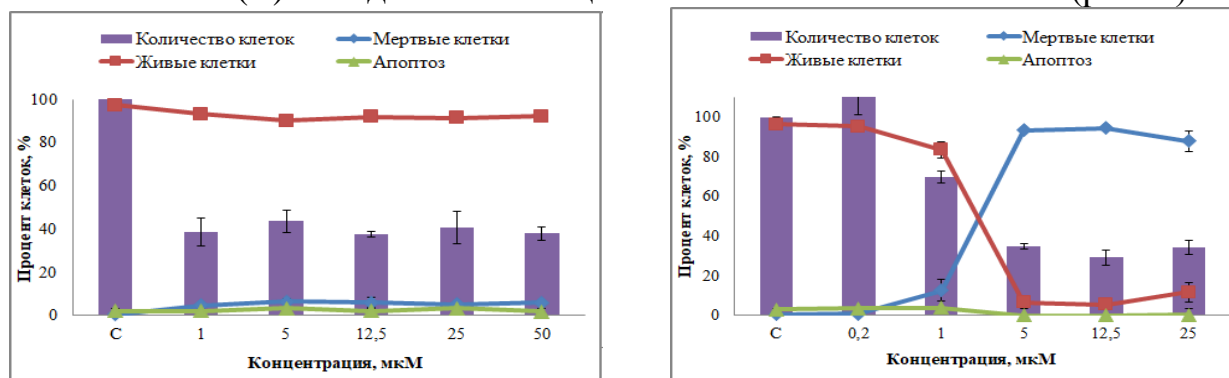


Рис. 5. Эффект воздействия комплексов Cu(II) (справа) и Zn(II) (слева) с 5-(4-хлорфенил)тетразолом и 4,7-диметил-фенантролином на клетки НерG-2

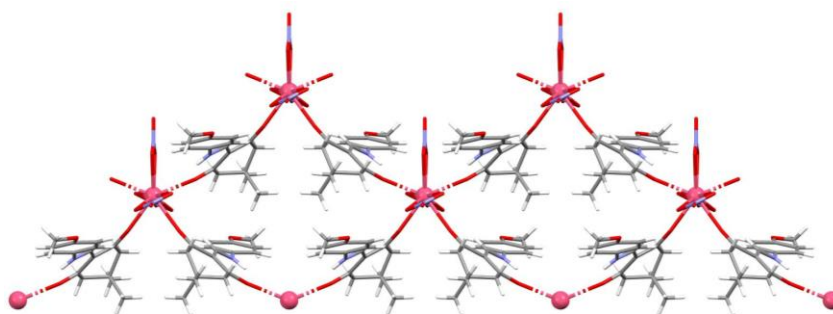
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10207).

Структурные особенности и люминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с 2-[(4-метоксифениламино)метилден]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диономИванова Е.А.^{а,б}, Смирнова К.С.^{а,б}, Поздняков И.П.^{б,в}, Лидер Е.В.^{а,б}^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,^бНовосибирский государственный университет^вИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск

e-mail: liza41998.2010@mail.ru

Получение координационных соединений редкоземельных элементов является актуальным направлением химии. Данные вещества известны своими ярко выраженными люминесцентными свойствами, вследствие чего они потенциально могут использоваться в качестве люминесцентного красителя для выявления поверхностных трещин, а также как компонент излучающего слоя для OLED-материалов. В представленной работе получены и всесторонне исследованы комплексы лантанидов(III) на основе производного β -енаминдиона – 2-[(4-метоксифениламино)метилден]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диола (L). Фотолюминесцентные свойства и координационная химия данного класса органических соединений практически не изучена, поэтому получение комплексов редкоземельных металлов с β -енаминдионами является важной фундаментальной задачей.

В данной работе получены координационные соединения состава $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$. Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение полученных комплексов – это слоистые структуры, где органический лиганд выполняет мостиковую функцию (рис. 1). Детально исследованы люминесцентные свойства лиганда и комплексов: получены данные о спектрах возбуждения люминесценции и эмиссии, временах жизни возбужденных состояний, а также квантовых выходах.

Рис. 1. Строение слоя в комплексе $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$.

**Получение высокочистого изотопно-обогащенного диоксида кремния-28
золь-гель методом**

К.Ф. Игнатова, М.Е. Комшина, О.Ю. Трошин

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской
академии наук, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: ignatova@ihps-nnov.ru

Материалы на основе изотопно-модифицированного кварцевого стекла являются перспективными для изготовления кварцевых световодов, в которых для обеспечения разности показателей преломления в качестве материала оболочки и сердцевины применяют $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$ и $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ соответственно без использования легирующих добавок [1, 2]. Однако сведения о получении и свойствах световодов на основе таких стекол в литературе весьма ограничены.

Одним из перспективных способов получения кварцевого стекла является золь-гель метод, к достоинствам которого относят однородность получаемых образцов, невысокая температура обжига стекла и применение малых количеств дефицитных и дорогостоящих изотопно-обогащенных веществ.

В качестве исходного соединения кремния использовали изотопно обогащенный $^{28}\text{SiF}_4$. Конверсию тетрафторида кремния в тетрахлорид кремния проводили в статических условиях с использованием AlCl_3 по методике, опубликованной в работе [3]. Синтез диоксида кремния-28 проводили золь-гель методом. Для получения $^{28}\text{SiO}_2$ проводили реакцию $^{28}\text{SiCl}_4$ (степень обогащения 99.99 по ^{28}Si) с осушенным этиловым спиртом и гидролиз образованного $^{28}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ водно-спиртовым раствором в мольном соотношении $^{28}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:4:4$. Далее раствор помещали в формы и выдерживали до образования ксерогеля, который затем прокачивали. Для ускорения процесса гелеобразования и формирования монолитных образцов было проведено исследование по подбору катализатора (HF , HCl , HNO_3) и температурного режима сушки. Определение примесного и изотопного состава образцов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В результате были получены прозрачные образцы кварцевого стекла $^{28}\text{SiO}_2$ (светопропускание $>90\%$ в видимой области) с содержанием ^{28}Si на уровне 99.99 ат. %. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы являются аморфными и не содержат кристаллические включения.

Список литературы

- [1] Плеханов В.Г. Изотопическая инженерия. Успех физических наук. 2000. т. 170. №11. с. 1245-1252.
- [2] Allan D.C., Brown J.T. Isotopically altered optical fiber. Patent USA № 0022562. 03.02.2005.
- [3] Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Гребеньков К.С. Способ получения изотопно обогащенного тетрахлорида кремния. Патент РФ № 2618265 от 03.05.2017.

Исследование комплексообразования этилендиамин-N,N-дипропионовой кислоты с двухвалентными катионами *d*-элементов

Караулова Д. А.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: 777dkarauлова@gmail.com

Методом рН-метрического титрования при 25 °С на фоне 0.1 М КНО₃ определены константы протонирования нового комплексона асимметричного строения – этилендиамин-N,N-дипропионовой кислоты (as-eddp) и константы образования его комплексов с катионами Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺. Математическая обработка усреднённых рН-метрических кривых проведена с использованием программы New DALSFЕК (КСМ Soft). Схема протонирования аниона as-eddp²⁻ представлена на рисунке:

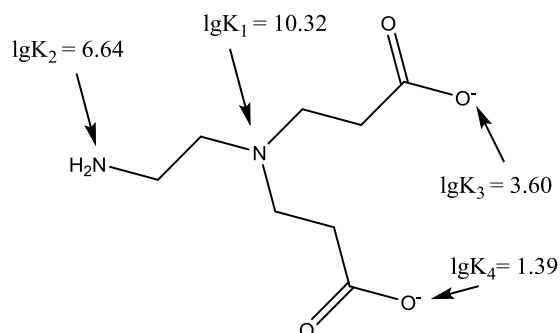


Рис. 1. Схема протонирования as-eddp²⁻

Таблица 1. Константы протонирования as-eddp²⁻ и константы образования комплексов

Равновесие	lgβ
$H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons Heddp^-$	10.32 ± 0.02
$2H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons H_2eddp$	16.96 ± 0.02
$3H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons H_3eddp^+$	20.56 ± 0.02
$4H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons H_4eddp^{2+}$	21.95 ± 0.07
$Co^{2+} + eddp^{2-} \rightleftharpoons [Coeddp]$	7.64 ± 0.06
$Co^{2+} + H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons [CoHeddp]^+$	13.54 ± 0.08
$Co^{2+} + 2 eddp^{2-} \rightleftharpoons [Co(eddp)_2]^{2-}$	10.97 ± 0.09
$Ni^{2+} + eddp^{2-} \rightleftharpoons [Nieddp]$	9.45 ± 0.07
$Ni^{2+} + H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons [NiHeddp]^+$	14.46 ± 0.09
$Ni^{2+} + 2 eddp^{2-} \rightleftharpoons [Ni(eddp)_2]^{2-}$	13.13 ± 0.09
$Cu^{2+} + eddp^{2-} \rightleftharpoons [Cueddp]$	13.46 ± 0.06
$Cu^{2+} + H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons [CuHeddp]^+$	17.55 ± 0.08
$Cu^{2+} + 2 eddp^{2-} \rightleftharpoons [Cu(eddp)_2]^{2-}$	17.30 ± 0.08
$Zn^{2+} + eddp^{2-} \rightleftharpoons [Zneddp]$	8.16 ± 0.05
$Zn^{2+} + H^+ + eddp^{2-} \rightleftharpoons [ZnHeddp]^+$	13.85 ± 0.09
$Zn^{2+} + 2 eddp^{2-} \rightleftharpoons [Zn(eddp)_2]^{2-}$	10.74 ± 0.09
$Cd^{2+} + eddp^{2-} \rightleftharpoons [Cdeddp]$	5.78 ± 0.05

Перспективные термоэлектрики на основе сложнооксидных кобальтосодержащих материалов

Лавренова Ж.А., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: LavrenovaZhA@yandex.ru

Термоэлектрические материалы – это материалы, необходимые для создания термоэлектродвигателей, способных преобразовывать теплоту, выделяющуюся в окружающую среду от транспорта, заводов и т.п., в электрическую энергию. Эффективность таких материалов описывается при помощи параметра Иоффе ZT – безразмерного показателя качества, зависящего от температуры, удельного электрического сопротивления и теплопроводности.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$$

где:

T – абсолютная температура [К],

S – коэффициент Термо-ЭДС [μVK^{-1}],

σ – электропроводность [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$],

k – теплопроводность [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$].

Термоэлектрические материалы должны характеризоваться одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Взаимозависимость этих величин затрудняет совершенствование показателя ZT .

Чтобы такой материал был выгоден в практическом применении, он должен иметь значения $ZT \geq 1$.

Ранее применяли термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута, сурьмы, силицидов некоторых металлов (железа, марганца и др.). Но стояла серьезная проблема – эти материалы содержат в своем составе токсичные и дорогостоящие компоненты, а также компоненты неустойчивые при высоких температурах на воздухе. Всё это не позволяло широко использовать их.

Современные перспективные термоэлектрические материалы создаются на основе оксидосодержащих материалов. В частности, хорошо себя зарекомендовали материалы, содержащие в своем составе кобальт. Они нетоксичны и относительно недороги. Интересна ветвь термоэлектрических материалов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (показывает $ZT \sim 0,9$ при 700°C). Если замещать в этом соединении кальций на различные редкоземельные элементы, то мы добиваемся роста показателя Иоффе. Предметом нашего исследования является подбор других элементов, сочетания которых могли бы значительно увеличить ZT . В качестве таких элементов были выбраны Ag, Ti, Sr и некоторые другие.

Перспективные термоэлектрики на основе сложнооксидных кобальтосодержащих материалов

Лавренова Ж.А., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: LavrenovaZhA@yandex.ru

Термоэлектрические материалы – это материалы, необходимые для создания термоэлектродвигателей, способных преобразовывать теплоту, выделяющуюся в окружающую среду от транспорта, заводов и т.п., в электрическую энергию. Эффективность таких материалов описывается при помощи параметра Иоффе ZT – безразмерного показателя качества, зависящего от температуры, удельного электрического сопротивления и теплопроводности.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$$

где:

T – абсолютная температура [К],

S – коэффициент Термо-ЭДС [μVK^{-1}],

σ – электропроводность [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$],

k – теплопроводность [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$].

Термоэлектрические материалы должны характеризоваться одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Взаимозависимость этих величин затрудняет совершенствование показателя ZT .

Чтобы такой материал был выгоден в практическом применении, он должен иметь значения $ZT \geq 1$.

Ранее применяли термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута, сурьмы, силицидов некоторых металлов (железа, марганца и др.). Но стояла серьезная проблема – эти материалы содержат в своем составе токсичные и дорогостоящие компоненты, а также компоненты неустойчивые при высоких температурах на воздухе. Всё это не позволяло широко использовать их.

Современные перспективные термоэлектрические материалы создаются на основе оксидосодержащих материалов. В частности, хорошо себя зарекомендовали материалы, содержащие в своем составе кобальт. Они нетоксичны и относительно недороги. Интересна ветвь термоэлектрических материалов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (показывает $ZT \sim 0,9$ при 700°C). Если замещать в этом соединении кальций на различные редкоземельные элементы, то мы добиваемся роста показателя Иоффе. Предметом нашего исследования является подбор других элементов, сочетания которых могли бы значительно увеличить ZT . В качестве таких элементов были выбраны Ag, Ti, Sr и некоторые другие.

Сложные фосфаты элементов в степени окисления +3

Лавренов Д.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: Lavrenov_D.A@mail.ru

При конструировании и синтезе фосфатов вида $RR'_2(PO_4)_3$ (R, R' – элементы в степени окисления +3) со структурой минерала коснарита ($KZr_2(PO_4)_3$) были получены $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ – нового для фосфатов, но известного для сульфатов, структурного типа α - $CaMg_2(SO_4)_3$.

Цель работы – синтез, изучение фазообразования и исследование теплового расширения $BiFe_2(PO_4)_3$ и твердого раствора $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$.

Поликристаллические фосфаты $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) получены путем кристаллизации из растворов, содержащих элементы, которые образуют целевые продукты. Стехиометрические количества Fe_2O_3 или Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , ацетата хрома растворяли при нагревании в соляной кислоте. Затем при перемешивании приливали раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией образцов. При синтезе реакционные смеси подвергали термообработке на воздухе при температурах от 90 до 1200°C. Поэтапный изотермический нагрев образцов чередовали с диспергированием.

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

Отжиг образцов $BiFe_2(PO_4)_3$, $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ при 800°C приводил к образованию однофазных продуктов. По данным РФА образцы кристаллизуются в структурном типе α - $CaMg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$). Повышение температуры увеличивает интенсивности отражений на дифрактограммах, что свидетельствует о росте степени кристалличности фосфатов.

Фосфаты $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы до 1200°C. Зависимости параметров a и c элементарной ячейки твердого раствора $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ от состава x описываются уравнениями: $a = 14.153 + 0.1024x$ (± 0.013 Å), $c = 7.402 - 0.0439x$ (± 0.012 Å).

Изучено тепловое расширение полученных соединений. Значения коэффициентов теплового расширения позволяют отнести образцы к средне- и высокорасширяющимся веществам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № [20-33-90014](#).

Исследование каталитических свойств фосфатов d-переходных металлов

Майоров П.А.¹, Пылинина А.И.², Асабина Е.А.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия

E-mail: pavel.mayorov.94@mail.ru

Для каркасных фосфатов со структурами типов NASICON и SW замещения гетеровалентных и одновалентных катионов создают искажения или дефекты кристаллической решетки, влияющие на долю и прочность поверхностных каталитических центров. Катализаторы на основе этих термодинамически устойчивых систем представляются перспективными осуществления процессов конверсии спиртов и углеводов.

Для гетерогенного катализа характерны кислотно-основный и окислительно-восстановительный типы механизмов. Кислотно-основный катализ протекает на активных центрах поверхности, способных передавать или принимать протон от реагентов или же способных к химическому взаимодействию с реагентами без разделения пары электронов. Окислительно-восстановительный катализ происходит на центрах поверхности, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул.

Настоящее исследование посвящено изучению каталитических свойств сложных фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – Mg, Co, Cd, Sr, Pb), относящихся к NASICON и SW типам.

Изучены каталитические свойства материалов в реакциях конверсии этанола в трубчатом проточном реакторе (в потоке аргона) при атмосферном давлении в интервале температур 553-673 К. Образующиеся в ходе реакции продукты определяли методом хроматографии. Для всех изученных катализаторов общая степень конверсии этанола значительно возростала с ростом температуры до 673 К.

Конверсия спиртов проходила в двух основных направлениях: внутримолекулярной дегидратации, проходящей с образованием этилена и воды (процесс характерный для кислотно-основного механизма), и дегидрирования, при котором образуются водород и ацетальдегид (окислительно-восстановительный механизм). Для большинства изученных катализаторов реакция дегидрирования этанола до ацетальдегида протекала с большей селективностью. При низких температурах на катализаторах наблюдалось незначительное образование диэтилового эфира.

В целом, изученные фосфаты можно рассматривать как стабильные, высокоселективные (S до 80-82%) катализаторы получения ацетальдегида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90075.

**Умышение саморазряда кислотных аккумуляторов изменением
состава электрода**

Маматкулов А.К.

Джиззахский политехнический институт

Технические науки

На автомобилях в качестве стартерных применяются свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Каждая батарея в основном состоит из шести последовательно соединенных аккумуляторов, объединенных в одном корпусе. Корпус изготавливается из пропилена, стойкого к кислоте и не проводящего ток. Изоляцию пластин противоположной полярности обеспечивает пластмассовый сепаратор.

Процесс саморазряда автомобильного аккумулятора представляет собой неизбежное явление, вызванное как внутренними, так и внешними причинами. Скорость процесса бывает разной, во многом она зависит от обслуживания. Повлиять на скорость процесса саморазрядки рекомендуется делать для сохранения работоспособности аккумуляторных батарей.

Проведены исследования для уменьшения саморазряда аккумуляторных батарей не только минимизацией неблагоприятных факторов и соблюдений правильных условий, но и изменением состава свинцового электрода. Как известно, в последнее время проводятся замена традиционно используемой в пластинах аккумуляторов сурьмы на более электроотрицательный металл для уменьшения саморазрядки. При производстве обычных свинцовых аккумуляторных батарей, в состав свинцовых электродов, состоящих из перфорированных решеток сплава свинца по существующей технологии, добавляются 1,7% сурьмы. В данном исследовании в целях уменьшения саморазрядки аккумуляторных батарей вместо сурьмы использовали более электроотрицательный металл кальций. Для этого при изготовлении сплава свинца вместо сурьмы добавили металлический кальций в количестве 0,1 %. Изготовленный аккумулятор с электродами на основе свинца и кальция должен быть с низким саморазрядом. Меньшая скорость обратных процессов, т.е. саморазряда в них обусловлена использованием токоотводов с отсутствием сурьмы, ее заменой на более электроотрицательный металл.

В данной работе изучен процесс саморазряда аккумуляторных батарей и проведены исследования по уменьшению этого процесса. При замене в составе сплава сурьмы на более электроотрицательный металл кальций, саморазрядка аккумулятора снизилась в среднем от 6% до 4% в месяц. Расчитаны нормы расхода компонентов для приготовления 1 кг электрода из свинцово-кальциевого сплава. Аккумуляторы со свинцово-кальциевыми сплавами из-за низкого саморазряда и незначительного расхода рабочей жидкости дает возможность изготавливать их в виде необслуживаемых источников тока.

Порфирины золота(III) как акцепторные компоненты фотоактивных материалов

Мозгова В.А.^{1,2}, Бичан Н.Г.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: mozgova.varvara@mail.ru

Макрогетероциклические комплексы выступают как донорные платформы для построения супрамолекул, способных к фотоиндуцированному переносу заряда. Известно, что порфирины золота могут выступать в качестве акцепторов электронов [1]. В ходе работы были синтезированы комплексы золота(III) с 4- (пиридил)- 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-21Н,23Н-порфином (I) и с 3- (пиридил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-21Н,23Н-порфином (II). Металлопорфирины получены реакцией комплексообразования между KAuCl_4 и соответствующим порфирином в AcOH в течение 6-10 часов. Комплексы охарактеризованы данными УФ, видимой, ИК и ^1H ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией. ЭСП соединений в CH_2Cl_2 I и II идентичны, полоса Sore проявляется при 393 нм, а Q-полосы при 512 и 548 нм.

Установлено, что полученные порфирины золота(III) вступают в реакции самосборки с порфиринами кобальта(II), образуя супрамолекулярные системы с возможностью фотоиндуцированного разделения зарядов. На рисунке представлены изменения ЭСП в ходе реакции (2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфинато)кобальта(II), CoOEP с комплексом I.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации: МК-1741.2020.3. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

[1] El-Khouly M.E., Fukuzumi S. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2016. V.15. №. 11. P. 1340-1346.

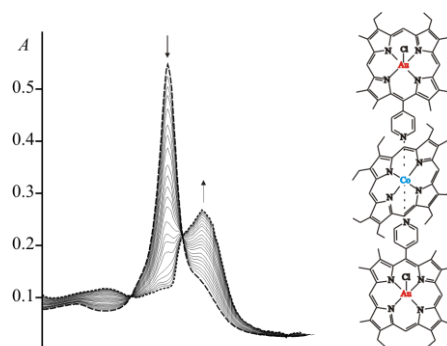


Рис.1. Изменение ЭСП CoOEP в о-дихлорбензоле при 298 К с добавкой I 1.38×10^{-5} моль/л в течении 2.5 часов (а). Химическая структура образующейся супрамолекулы (б).

**Координационные и спектрально-люминесцентные свойства
гетерозамещённых порфириноидов**

Плотникова А.О.¹, Шелехова Д. А.¹, Сергеева А.С.¹, Пуховская С.Г.¹, Иванова Ю.Б.², Сырбу С.А.²

¹*Ивановский Государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

²*Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им.
Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru*

Успешное решение задач фундаментальных исследований, а также практическое применение соединений класса порфиринов напрямую зависит от оптимизации методов синтеза тетрапиррольных лигандов и возможности химической модификации как периферии макроцикла, так и его реакционного центра путем замены внутрициклических атомов азота атомами элементов VIA группы. Такая модификация оказывает большое влияние на π -электронную систему макроцикла и приводит к структурам, существенно отличающимся по свойствам от классических порфиринов. С этой целью синтезированы моно-, ди- окса- и тиазамещённые производные тетрафенилпорфирина (порфириноиды), содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода и серы. Такие замещения оказывают большое влияние на физико-химические и координационные свойства полученных соединений.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Для полученных соединений: 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина, 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиапорфирина спектрофотометрическим методом исследована кинетика реакций образования медных и цинковых комплексов при 288 - 308К в растворителях различной природы. Проведен сравнительный анализ полученных кинетических параметров реакции комплексообразования в сравнении со структурным аналогом – тетрафенилпорфином. В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики полученных соединений. Найдены квантовые выходы флуоресценции и проанализирована взаимосвязь измеренных величин со спин-орбитальными взаимодействиями в π -сопряженной системе макроцикла.

В докладе обсуждаются возможности гетерозамещённых порфиринов качестве активных компонентов для создания катион-селективных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (РФФИ № 19-03-00214).

Синтез и закономерности фазообразования фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Yb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Седов В.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: sedov.domasniy@yandex.ru

Одним из развивающихся направлений современной химии является поиск материалов, перспективных для создания люминофоров. К таким веществам можно отнести сложные фосфаты, включающие редкоземельные элементы.

В настоящей работе проведен синтез и исследование границ существования твердых растворов в рядах $\text{Na}_{1-x}\text{Yb}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. Образцы синтезированы методом Печини. Для понижения температур синтеза и повышения кристалличности конечных продуктов применяли прессование реакционных смесей, отожженных с использованием спекающих добавок. Однофазные продукты получены при 650 °С и устойчивы до 700-750°С. По данным порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-6000) установлено, что изученные соединения относятся к структурному типу минерала коснарита $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Исходя из положения максимумов отражения на рентгенограммах, фосфаты в области составов $0 \leq x \leq 0.4$ проиндексированы в пр. гр. $R\bar{3}c$, а в интервале

$0.6 \leq x \leq 1.0$ – в $R\bar{3}$. В обеих областях существования твердых растворов происходит плавное уменьшение параметров a и c с ростом x .

Согласно результатам исследования ранее изученных фосфатов можно заключить, что в рядах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R - \text{La, Pr, Sm, Eu}$) наблюдался сходный характер фазообразования (таблица). Во всех синтезированных рядах фосфатов наблюдался изодиморфизм, при котором граничные твердые растворы кристаллизовались в пространственных группах $R\bar{3}$ и $R\bar{3}c$. Результаты проведенного исследования подтверждают близкое сходство строения фосфатов в системах с различными лантаноидами.

Таблица 1. Области реализации твердых растворов типа коснарита в системах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

R	$r(\text{R}^{3+}), \text{Å}$	Пределы x
La	1.03	$0 \leq x \leq 0.2, 0.3 \leq x \leq 1.0$
Eu	0.95	$0 \leq x \leq 0.2, 0.3 \leq x \leq 1.0$
Gd	0.94	$0 \leq x \leq 0.3, 0.5 \leq x \leq 1.0$
Yb	0.87	$0 \leq x \leq 0.4, 0.6 \leq x \leq 1.0$

Рентгенографическое исследование бинарных Mg-Zn-O катализаторов

Тагиева Т.Ч.

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Баку, Азербайджан*

E-mail: tahmina_465@mail.ru

Ранее нами было показано, что этанол с высоким выходом превращается в ацетон на Mg-Zn-O катализаторах, активность которых сильно зависит от атомного отношения магния к цинку. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению фазового состава Mg-Zn-O катализаторов.

Магний-цинк оксидные катализаторы готовили совместным осаждением водных суспензий карбоната магния и карбоната цинка. Полученные смеси высушивали при 100-110°C, разлагали до выделения оксидов углерода при 250-300°C и прокаливали в течение 10 часов при 600°C. Таким образом были синтезированы девять образцов с атомным отношением металлов от Mg-Zn=1-9 до Mg-Zn=9-1. Рентгенографические исследования проводили на автоматическом порошковом дифрактометре Phaser (CuK α -излучение, Ni-фильтр, $3 \leq 2\theta \leq 80^\circ$).

На рисунке 1 приведены результаты рентгенографических исследований Mg-Zn-O катализаторов различного состава. Полученные результаты показали, что в каталитической системе Mg-Zn-O наблюдается образование только двух фаз, а именно оксида магния и оксида цинка. Соотношение пиков этих соединений, как видно из дифрактограмм, изменяются строго в зависимости от состава бинарных катализаторов.

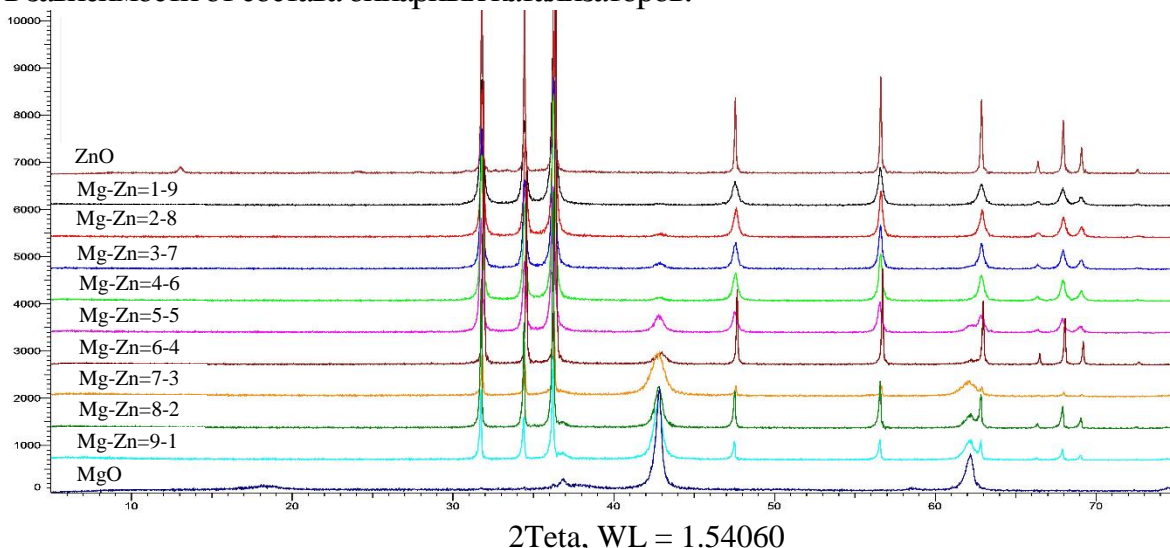


Рис. 1. Дифрактограммы всех образцов каталитической системы Mg-Zn-O.

Мы также рассчитали кристалличность всех образцов с помощью программы DIFFRAC.EVA. Полученные результаты показали, что степень кристалличности каталитической системы Mg-Zn-O незначительно зависит от состава катализатора. Так степень кристалличности образцов изменяется в пределах от 83.7% на образце Mg-Zn=9-1 до 87.3% на образце Mg-Zn=6-4

Разработка методики диффузионного легирования ZnSe ионами Fe²⁺ и Cr²⁺ из сульфидных пленок, полученных методом пиролиза аэрозолей

Томилова Т.С.¹, Савин Д.В.¹, Иконников В.Б.¹, Гаврищук Е. М.¹, Курашкин С.В.^{1,2}

¹*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: tanya.tomilova14@mail.ru*

Халькогениды цинка, легированные ионами переходных металлов, являются перспективными активными средами для лазеров среднего ИК-диапазона. Легирование ZnSe(S) ионами железа и хрома обычно осуществляют методом диффузии из металлических пленок, нанесенных на их поверхность. Интерес вызывают исследования легирования CVD-ZnSe из пленок халькогенидных соединений. Наиболее простым методом синтеза таких пленок является спрей пиролиз (СП), позволяющий получать пленки с заданным составом и содержанием лигатуры. Целью данной работы являлась разработка методики легирования CVD-ZnSe ионами хрома и железа из пленок Fe(Cr):CdS, полученных по технологии спрей пиролиза.

На первом этапе была разработана СП-методика получения пленок Fe(Cr):CdS. В качестве прекурсоров использовали разбавленные водные растворы нитрата железа, оксида хрома (VI), тиомочевины и нитрата кадмия, которые распыляли ультразвуком с частотой 1,76 МГц на разогретые до 350⁰ С подложки из ZnSe. На втором этапе для проведения высокотемпературной твердофазной диффузии подложки подвергали высокотемпературной газостатической (НП) обработке (Т=1250⁰ С, Р=100 МПа, t=28 ч).

Установлена корреляция между составами прекурсоров, синтезированных пленок и содержанием оптически активных центров в объемных образцах ZnSe, легированных из пленок. Исследован процесс диффузии ионов хрома и железа в поликристаллическом селениде цинка в условиях баротермической обработки и получены концентрационные профили ионов Cr²⁺ и Fe²⁺ в CVD-ZnSe для образцов с односторонним легированием. Выявлена корреляция между интегральным содержанием оптически активных центров Cr²⁺ и Fe²⁺, их концентрацией в приповерхностном слое ZnSe и их содержанием в пленке лигатуры. Определены значения коэффициентов диффузии хрома и железа в CVD-ZnSe при НП-обработке. Выявлена низкая скорость роста зерен в приповерхностном легированном слое ZnSe и рассмотрены возможные механизмы рекристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-13-00205).

Изучение морфологии частиц продуктов термообработки технического гидроксида алюминия

Тронов А.П., Толчев А.В.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: arteq_tron@mail.ru

Целью работы являлось изучение морфологии частиц продуктов термообработки технического гидроксида алюминия (гиббсита) фракций <50 мкм и >200 мкм при 1200 °С в течение 4 часов.

Образцы технического гидроксида алюминия фракций <50 мкм и >200 мкм подвергали термообработке при 1200 °С. По данным рентгенографии продуктами прокаливания в обоих случаях является оксид α -Al₂O₃.

Электронно-микроскопические изображения образцов корунда представлены на рис. 1. Из анализа обзорного изображения корунда, полученного из крупной фракции гидроксида алюминия (рис. 1а), следует, что форма и размер частиц гиббсита наследуется при его прокаливании, в том числе и при формировании фазы α -Al₂O₃, при этом наблюдается растрескивание отдельных сферических частиц. Анализ поверхности частиц при большем увеличении (рис. 1б) показал, что пластинчатые фрагменты состоят, в свою очередь из более мелких частичек продолговатой формы ~ до 1 мкм в длину и ~ 100 нм в поперечнике.

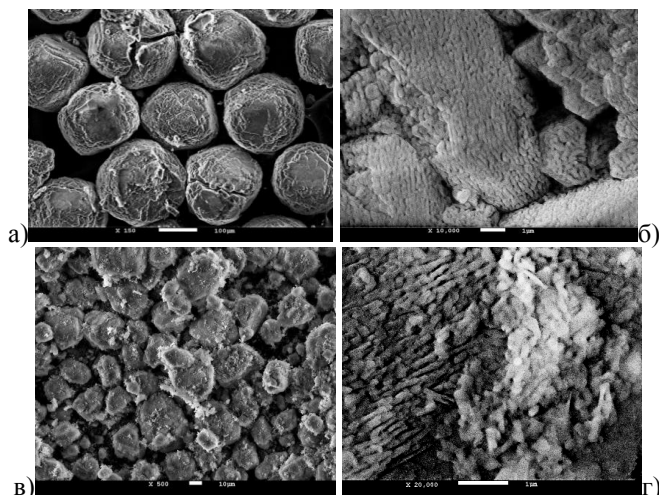


Рис. 1. Образцы корунда, полученные прокаливанием крупной фракции: а) $\times 100$; б) $\times 10000$; и мелкой фракции: в) $\times 500$; г) $\times 20000$

В случае прокаливании мелкой фракции гиббсита, установлено, что частицы корунда так же состоят, из более мелких частичек продолговатой формы ~ до 1 мкм в длину и ~ 100 нм в поперечнике, аналогично образцу корунда, полученного из крупной фракции (рис. 1в, г).

Таким образом, можно предположить, что образцы α -Al₂O₃, полученные прокаливанием синтетического гидроксида алюминия, можно считать объектами, обладающими нанокристаллическим строением.

Особо чистые стекла системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ и волоконные световоды на их основе

Тюрина Е.А.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: liza355@mail.ru*

Стекла системы Ga – Ge – S являются перспективными материалами для волоконной ИК оптики. Они прозрачны в спектральном диапазоне 0.8–12 мкм, обладают высокими значениями температур стеклования (до 470°C), низкой токсичностью по сравнению с сульфидно-мышьяковыми стеклами. Значительная способность растворять редкоземельные элементы, повышающаяся при добавлении галогенидов щелочных металлов, делает эти материалы пригодными для активной ИК оптики. Контролируемая кристаллизация стекол на основе сульфидов германия и галлия позволяет изготавливать из них стеклокерамические материалы с улучшенными механическими характеристиками.

В работе исследованы физико-химические, оптические свойства и кристаллизационная устойчивость стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-8$; $y = 40-42$). Разработана методика определения химического макросостава стекол с погрешностью 0.02–0.1 ат. % на основе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что при отжиге стекол образуются фазы моносulfида германия, дисulfида германия и сесквисulfида галлия. Кристаллизация стекол с содержанием галлия 8 ат.% происходит с образованием дополнительной фазы неустановленного состава. При закалке стеклообразующего расплава на воздухе в стеклах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ с содержанием галлия 0–3 ат.% формируются кристаллы дисulfида германия. Прозрачность стекол в области 8–15 мкм возрастает при увеличении содержания галлия. Коротковолновая граница пропускания смещается в видимый диапазон при увеличении атомной доли серы. Кристаллизационная устойчивость стекол существенно зависит от их химического состава. Наиболее устойчивыми к кристаллизации среди исследованных составов являются стекла $\text{Ga}_x\text{Ge}_{42-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-8$) и $\text{Ga}_3\text{Ge}_{38}\text{S}_{59}$. Для этих составов разность между температурой начала кристаллизации и стеклования составляет 123–151°C.

Разработана методика получения особо чистых стекол системы Ga – Ge – S, включающая синтез сульфидов галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой и загрузку германия в реактор через моносulfид германия. Получены образцы стекол с содержанием примеси водорода в форме SH-групп 0.1–0.2 ат.% и гетерогенных примесных включений микронного (1–100 мкм) и субмикронного (0.1–0.9 мкм) размера не более 100 см⁻³. Из стекол состава $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ изготовлены бесструктурные волоконные световоды для спектрального диапазона 1–6 мкм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10083).

Стереохимия кремния в структуре кремнийорганических соединений

Фомина В.А., Карасев М.О., Пушкин Д.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика

С.П. Королева, Самара, Россия

E-mail: maxkarasev@inbox.ru

За последние десятилетия немаловажную роль в химической, технологической и промышленной отраслях отводят кремнийорганическим соединениям, поэтому выявление основных стереохимических закономерностей кремния в структурах, содержащих в своем составе связи Si–Si и Si–C, является актуальной задачей кристаллохимии.

Кристаллохимический анализ 1074 кремнийорганических соединений, включающих 3901 комплекс состава SiC_nSi_m (где $n = 0-4$, $m = 0-4$), проводился с использованием метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД). В качестве примера на рисунке представлен ПВД атома Si в структуре тетракис(ди-*трет*-бутил(метил)силил)дисилена (рис. 1).

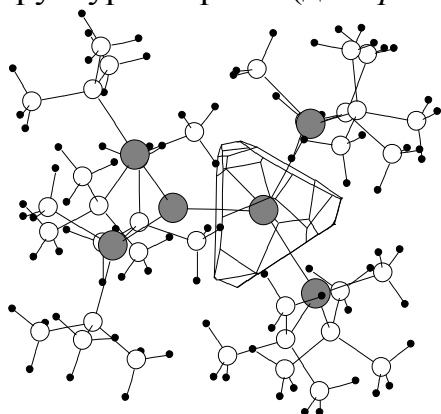


Рис. 1. ПВД атома Si в структуре $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{Si}(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_2$, где серые атомы – Si, белые – C, а черные – H.

Согласно полученным данным, атомы кремния проявляют координационные числа (КЧ), лежащие в диапазоне от 2 до 4, при этом наиболее характерным является КЧ равное 4 с координационным полиэдром (КП) в виде искаженного тетраэдра. Не зависимо от КЧ значения объема ПВД атомов Si остаются практически неизменными в пределах одной степени окисления, значение которой в изученной выборке меняется от 0 до +4.

Независимо от КЧ атома кремния, формы и симметрии его ПВД, валентные и невалентные взаимодействия описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(\text{Si}-\text{C}) = 46.48(14) - 15.33(6) \cdot d(\text{Si}-\text{C}) \quad (1)$$

$$\Omega(\text{Si}-\text{Si}) = 44.74(14) - 11.55(5) \cdot d(\text{Si}-\text{Si}) \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции -0.930 и -0.959 соответственно для уравнения (1) и (2). Безразмерный параметр второго момента инерции ПВД (G_3) атомов кремния в изученной выборке изменяется в диапазоне от 0.0846 до 0.1040 (для сферы 0.077) и в среднем составляет 0.0885(19), что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей Si–C.

Для количественной оценки нецентросимметричности окружения атомов кремния в структурах кристаллов использовали величину вектора смещения атома из центра тяжести его ПВД (D_A). В подавляющем большинстве случаев величина $D_A = 0$ в пределах $2\sigma(D_A)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

**Гетерооксидные фотокатализаторы с функцией накопления
фотогенерированного заряда на основе полиоксосоединений**

Щербакова В.Б.

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

E-mail: valya1998@mail.ru

Интерес к диоксиду титана (TiO_2), модификации анатаз, связан с перспективами создания самостерилизующихся материалов, а также средств безреагентной дезинфекции воздушных и водных сред. Основным недостатком TiO_2 , как фотокатализатора, является сохранение окислительной активности исключительно в условиях облучения, что может быть преодолено при переходе от индивидуального анатаза к гибридным системам, содержащим редокс-активные оксиды переходных элементов (в частности, оксиды молибдена, вольфрама и ванадия), способные выступать в роли аккумуляторов фотогенерированного заряда и стимулировать поверхностную генерацию пероксида водорода в темновых условиях.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности создания на основе композитов « $\text{TiO}_2\text{—MoO}_3\text{—гетерополимолибдат никеля}$ » систем с выраженной окислительной активностью в темновых условиях за счет конверсии пероксида водорода по механизму Фентона в свободные гидроксильные радикалы.

Исследование кинетики изменения интенсивности хемоллюминесценции люминола показало, что пленки гетерополимолибдата никеля (II) в составе гетерооксидного композита « $\text{TiO}_2\text{—MoO}_3$ » способны выступать в роли эффективного фентоновского реактива, способствующего в темновых условиях конверсии соединений пероксидного типа в свободные радикалы $\text{OH}\cdot$. Последнее придает композиту выраженную окислительную активность в темновых условиях, превышающую активность аккумулирующего фотокатализатора « $\text{TiO}_2\text{—MoO}_3$ » в 1,5 раза. Дополнительным преимуществом модифицирования гетерооксидных доменов гетерополимолибдатом является возможность контролируемого блокирования поверхностных химически-активных OH -групп, что способствует избирательному «выключению» активных центров из фотохимических процессов и позволяет создавать системы, функционирующие по принципу «идеального аккумулятора», в котором поглощенная энергия количественно расходуется не в фотохимическом процессе, а идет на обеспечение темновой окислительной активности, сохраняющейся в течение 3 – 26 часов после кратковременного (10 минут) облучения.

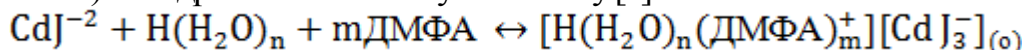
СЕКЦИЯ 3

Аналитическая химия и экология

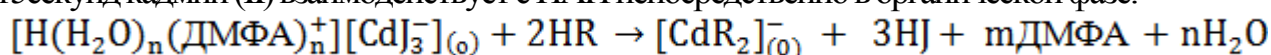
Избирательное экстракционное извлечение кадмия и фотометрическое определение его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) непосредственно в органической фазе

Абдуллаева Д.К., Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш.
Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова
Ташкент, Узбекистан
E-mail: dilnozaa1973@gmail.com

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения кадмия (II) с применением органических реагентов являются высокочувствительными, но малоизбирательны [1]. Для повышения селективности методов определения элементов применяют экстракцию бесцветных комплексов инертными органическими растворителями, с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [2]. Исследования показали, что йодидный комплекс кадмия (II) в присутствии диметилфармамида из сильноокислых растворов избирательно экстрагируется хлороформом (бензолом) по гидратно-сольватному механизму [3].



После экстракции кадмия (II) в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту хлороформного раствора ПАН, аммиачного буферного раствора $\text{pH}=9$, содержащего 0,1 М NaI, 0,2 %- аскорбиновой кислоты и встряхивания фаз в течение 10-15 секунд кадмий (II) взаимодействует с ПАН непосредственно в органической фазе:



Кажущийся молярный коэффициент погашения комплекса кадмия с ПАН при максимуме поглощения 555 нм равен $4,8 \cdot 10^4$, подчиняется закону Бера в интервале 1-125 мкг кадмия в 10 мл экстракта. Воспроизводительность определения в пределах 2-5 %. Изучено влияние посторонних ионов на определению кадмия. Установлено, что многие сопутствующие ионы в больших кратных количествах не мешали определению кадмия.

Разработанный новый метод экстракционно-фотометрического определения кадмия проверены на анализе производственных растворов, пылей, руд Альмалькского горно-металлургического комбината, рекомендуется для определения кадмия с ПАН в различных, сложных по химическому составу материалах без отделения сопутствующих элементов.

Список литературы

- [1] Лобанов Ф.И., Нуртаева Г.К., Ергожин Е.Е. Наука.1983.С.92.
[2] Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У., Каюмова И.К., Понамарева Т.В., Гиясов А.Ш. // Химия и биология. 2019. № 8. С. 12-29.
[3] Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. // 1979.С. 29.59.

Исследование влияния неорганических веществ при определении содержания железа (II) в образцах-имитаторах состава воды питьевой с 1,10-фенантролином

Бельская К.И., Трубачева Л.В.

*Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия*

Одним из важнейших нормируемых показателей качества питьевой и природных вод является содержание ионов железа (II, III). Минеральная составляющая сухого остатка питьевых вод представляет собой различные неорганические вещества, суммарная концентрация которых часто превышает 1000 мг/дм³. Высокое содержание неорганических веществ в водных растворах может оказывать влияние на определение массовой концентрации железа общего спектрофотометрическим методом с использованием органического реагента 1,10-фенантролина по ГОСТ 4011-72.

Для контроля качества результатов измерений в экоаналитической лаборатории питьевых и природных вод нами созданы образцы-имитаторы, аналогичные по составу как по макро-, так и по микро-компонентам. Макрокомпоненты способны оказывать негативное влияние на результаты измерений массовой концентрации ионов железа (II) вследствие ряда процессов: образование устойчивых комплексных соединений неорганических ионов с железом (II), высокие значения ионной силы приводят к изменению значений активности ионов, и т.д. Образцы, имитирующие состав питьевых вод, имеют постоянное содержание таких ионов как железо (II), хлорид-, фосфат, фторид-ионов и ионов жесткости (кальций и магний). При этом варьировалось содержание сульфат – ионов (от 40 до 400 мг/дм³).

В работе исследовано влияние ряда неорганических ионов в широком диапазоне их концентраций на определение ионов железа (II). Установлено, что такие галогенид-ионы, как Cl^- и F^- , не оказывают существенного влияния на определение содержания Fe (II). В то же время присутствие сульфатов, фосфатов и ионов общей жесткости, дает заниженные результаты по измерению концентрации железа (II).

В ходе проведения эксперимента для образцов-имитаторов установлены аттестованные значения хлорид-, фосфат, фторид- ионов и ионов жесткости (кальция и магния). Аттестованные значения содержания ионов железа (II), установленные по процедуре приготовления, получали при устранении мешающего влияния неорганических веществ. Результаты хорошо согласованы с таковыми при проведении метрологической аттестации образцов-имитаторов состава питьевых вод по способу сравнения с ГСО. Отличия в результатах аттестации двумя способами не превышает 1/3 погрешности методики, что свидетельствует о их незначимости.

Разработка методики количественной оценки микросодержаний антибиотиков-цефалоспоринов в биологических жидкостях

Бердникова К. А., Ускова Е. Н.

*Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва
Саранск, Россия*

Антибиотики играют важную роль в жизни современного человеческого общества. Разработка и использование лекарственных препаратов играют ключевую роль в обеспечении здоровья и благополучия общества, однако необходимо соблюдать требование снижения воздействия фармацевтических ингредиентов на окружающую среду, в связи с чем важно изучать пути создания экологически безопасных фармацевтических препаратов. Антибиотики, найденные в речных осадках, а также в сельскохозяйственной почве и других источниках, загрязняют окружающую среду и повышают устойчивость организма к антибиотикам. Биорезистентность к антибиотикам возникает, когда бактерия становится нечувствительной к действию антибиотика или целого класса антибиотиков. Одним из наиболее часто применяемых в терапевтической практике классом антибактериальных препаратов являются соединения с β -лактамным циклом. Цефалоспорины — это класс β -лактамных антибиотиков, в основе химической структуры которых лежит 7-аминоцефалоспороновая кислота (7-АЦК). Основными особенностями цефалоспоринов по сравнению с пенициллинами являются их большая резистентность по отношению к β -лактамазам — ферментам, вырабатываемым микроорганизмами.

Для количественной оценки содержания цефалоспориновых антибиотиков обычно используются методики, базирующиеся на различных методах титриметрии (кислотно-основное титрование в неводных средах, йодометрия), различные виды хроматографии (ВЭЖХ, ТСХ), спектрофотометрия, однако данные методики касаются определения достаточно высоких содержаний аналитов, поэтому целью настоящего исследования стала разработка методики спектрофотометрического определения микроколичеств антибиотиков цефалоспоринов разных поколений в биологических жидкостях.

Наличие β -лактамного цикла обуславливает поглощение молекулами цефалоспоринов в области в УФ-области спектра в диапазоне 190-400 нм.

В качестве объектов исследования были выбраны лекарственные вещества класса полусинтетических цефалоспоринов (цефотаксим, цефазолин, цефтриаксон). На положение максимума поглощения оказывает влияние как растворитель, так и типы заместителей в структуре препарата. Максимумы поглощения находятся в диапазоне 286-350.

Оценка селективности ионохроматографического определения тетрафтороборат-ионов с использованием сорбентов различной природы, карбонатных и аминокислотного элюентов

Боброва В.А., Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В.

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

E-mail: vika_v_bobrova@mail.ru

Бор – один из важнейших микроэлементов для человеческого организма. Он необходим для формирования скелета, предотвращения заболеваний позвоночника и суставов, а также правильного функционирования гормональной системы. Избыточное попадание этого микроэлемента в организм крайне опасно для нервной и сердечно-сосудистой систем, при беременности может приводить к нарушениям в развитии плода. Поэтому необходимо осуществление контроля содержания бора в питьевой воде до приближения его концентрации к установленным ПДК.

Ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием (ИХ-КД) – универсальный метод, применимый для анализа воды различного происхождения. Однако, в случае определения бора возникает ряд сложностей. Многообразие форм существования этого элемента в водных растворах затрудняет выбор конкретного соединения, установив концентрацию которого можно было бы судить о суммарном содержании бора в исследуемой пробе. Кроме того, многие борсодержащие соединения являются слабыми электролитами с низкой степенью диссоциации, что обуславливает недостаточную чувствительность ионохроматографического определения.

В работе предложена методика ионохроматографического определения бора в виде тетрафтороборат-иона. На данном этапе исследований проведена оптимизация условий ионохроматографического определения тетрафтороборат-ионов. Исследованы сорбенты с разными характеристиками (тип матрицы, способ сшивки, обменная емкость) и элюенты различного состава (карбонатный/гидрокарбонатный, аминокислотный). Предложен двухколоночный вариант ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием: аналитическая колонка 4x100 мм заполнена объемно-пористым полиметакрилатным сорбентом ОКА в ОН⁻-форме, подавляющая колонка 6x100 мм заполнена сорбентом КУ-2x8 в Н⁺-форме. Применен малофононовый аминокислотный элюент на основе тирозина. Установлено отсутствие влияния матричных компонентов (F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻).

Исследование влияние неорганических веществ в ходе определения содержания железа (II) с 2,2-дипиридилем

Воробьева М.И., Трубачева Л.В.

Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия

Одной из важнейших задач экологического мониторинга питьевых вод является определение в них различных макро- и микрокомпонентов, в том числе и железа (II, III), ПДК для которого установлена на уровне 0,3 мг/дм³. Его содержание устанавливается по ГОСТ 4011-72 фотометрическим методом с использованием ряда органических реагентов: сульфосалициловой кислотой, ортофенантролином и 2,2-дипиридилем. Согласно данной методике измерения диапазон определения железа с SSaI составляет 0,10 – 2,0 мг/дм³, с дипиридилем и ортофенантролином – 0,05 – 0,20 мг/дм³.

В питьевых водах наряду с железом общим (содержание менее ПДК), присутствуют сопутствующие ионы, суммарная концентрация которых часто превышает 1000 мг/дм³. Поэтому на практике при определении содержания ионов железа в соответствии по аттестованным методикам зачастую приходится сталкиваться с определением малых количеств ионов железа в присутствии достаточно высоких концентраций неорганических ионов. Поэтому перед нами поставлена цель по исследованию влияния таких ионов как SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} в ходе определения массовой концентрации железа общего с использованием 2,2-дипиридила фотометрическим методом.

Нами исследовано влияние неорганических ионов в широком диапазоне их концентраций на определение ионов железа (II). Установлено, что влияние Cl^- и F^- -ионов не превышает границы погрешности, установленные в фотометрической методике выполнения измерений ГОСТ 4011-72. Существенное влияние на результаты измерений содержания железа оказывают SO_4^{2-} -, PO_4^{3-} -ионы и ионы жесткости, что связано с рядом факторов: протекание процессов комплексообразование, высокие значения ионной силы и т.д. В настоящее время ведутся по исследованию влиянию ряда органических веществ на определение содержания железа в воде.

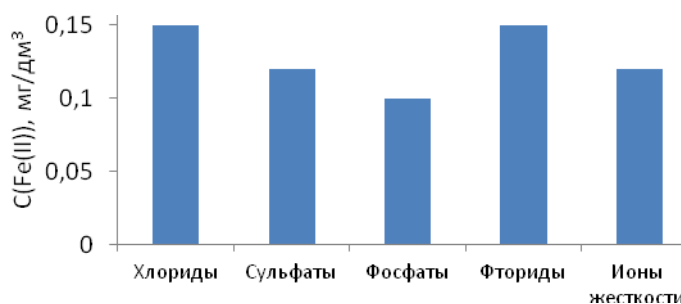


Рис 1. Влияние на определение содержания массовой концентрации железа в питьевой воде различных неорганических ионов (исходная концентрация железа 0,17 мг/дм³)

Варианты решения экологической проблемы переработки полимерных отходов

Гагулина П.А.

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Средняя школа №27» г. Дзержинск, Россия
E-mail: polinabog475@gmail.com*

На сегодняшний день переработка полимерных отходов с дальнейшим (вторичным) использованием крайне актуальна. Целью настоящей работы было подобрать способ получения строительных композитных материалов из полимерных отходов на примере бытовых отходов г. Дзержинск.

Определен состав бытовых отходов Дзержинска. Изучена информация о современных полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) и имеющихся полигонах ТБО в г. Дзержинск, скорости разложения различных отходов.

Совместно с лабораторией кафедры «Химические и пищевые технологии» ДПИ НГТУ предложен способ получения полезных строительных материалов, представляющих собой композитные полимерные материалы с добавлением химических компонентов, придающих необходимую прочность из полимерных отходов [1]. Для получения такого композитного материала в лабораторных условиях проведен процесс экструзии. Переработка вторичных полимеров и гранулирование выполнены с применением экструзионного оборудования.

В качестве компонентов композитного материала использовались крошка полимерных отходов, гиперпластификатор для придания прочностных свойств, порошок (углерод) для придания прочностных свойств, воск для облегчения перемешивания и формования. В результате разработан способ получения строительных композитных материалов из полимерных отходов.

Литература

[1] Методические рекомендации ДПИ НГТУ им Р.Е. Алексеева, кафедра «Химические и пищевые технологии», «Получение композиционных полимерных материалов с добавлением химических компонентов из полимерных отходов», разработаны Федосовой М.Е. и др., Дзержинск, 2019 г

Методологический подход к определению элементного состава нефтепродуктов

М.Н. Павлычева, А.А. Кононенко, Б.В. Шнейдер, Е.В. Жмаева
ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, Россия
ZhmaevaEV@rn-rdc.ru

Современная нефтепереработка представляет собой совокупность процессов, в которых исходное сырье превращается в товарный продукт. Для их правильного протекания нередко требуется информация о тех или иных элементах содержащихся как в сырье и конечном продукте, так и в промежуточных продуктах, образующихся на различных стадиях. При этом возникает необходимость определять почти все элементы периодической системы Менделеева при их содержании от десятитысячных долей до целых и даже десятков процентов в различных по свойствам нефтепродуктах. Методики анализа, регламентированные нормативной документацией, не всегда соответствуют актуальным запросам со стороны нефтеперерабатывающей промышленности. В связи с этим разработка новых методов анализа нефтепродуктов является важной задачей, требующей, в том числе, общего комплексного подхода, позволяющего прогнозировать оптимальные пути научных исследований. Для этих целей на основании научно-исследовательской работы, проведенной в аналитической лаборатории ООО «РН-ЦИР», был сформулирован общий подход к элементному анализу нефтепродуктов, включающий в себя:

- подбор оптимальной процедуры пробоподготовки в зависимости от свойств анализируемого объекта, определяемых элементов и их содержаний
- подбор инструментальных методов определения содержания элементов (атомно-абсорбционный, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой), обусловленного не только требованиями к анализу, но и способом пробоподготовки. Разработанный комплексный подход использовали для решения следующих научно-исследовательских задач: 1. Исследование и разработка способов определения металлов в легких углеводородах (бензинах, дизельных топливах) с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии, в сочетании с кислотным разложением образцов в аналитических автоклавах. 2. Исследование и разработка способов определения металлов в средних и тяжелых дистиллятах с применением с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии, в сочетании с кислотным разложением образцов в аналитических автоклавах и высокотемпературной пробоподготовкой: 1. Исследование и разработка способов определения примесных металлов и неметаллов (С, Н, N, S, O) в различных углеводородах (бензин, дизельное топливо, гудрон и т.д.) с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии и пиролитической хроматографии, в сочетании с кислотным разложением образцов в аналитических автоклавах и высокотемпературном сплавлении. Применение данного комплексного подхода позволило: 1. Выбрать оптимальные сочетания способов пробоподготовки и определения элементов в нефтепродуктах. 2. Разработать методики определения элементов, определение которых традиционными методами (с использованием озонирования, разбавления органическими растворителями и др.) не представлялось возможным или было связано со значительными трудностями (элементы, образующие летучие соединения, сера, фосфор в средних и тяжелых углеводородах, примесные металлы в отходах нефтепереработки). 3. Для ряда элементов достигнуть более низких пределов обнаружения по сравнению со стандартными методиками; снизить трудозатраты на анализ. Для ряда элементов удалось достигнуть более низких пределов обнаружения по сравнению со стандартными методиками; снизить трудозатраты на анализ.

Изучение возможности применения арсеназо I в качестве реагента для спектрофотометрического определения подвижного алюминия в почвах

Иванова М.В., Лоханина С.Ю.

*Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия*

Агрохимическими службами проводится мониторинг состояния почв. Содержание подвижного алюминия - один из показателей качества, от которого зависит поступление минеральных веществ в растения. Это макроэлемент почвы, играющий важную конституционную роль. Для установления концентрации алюминия фотометрическим методом предлагаются такие индикаторы, как хромазурол С и ксиленоловый оранжевый (ГОСТ 26485-85), алюминон, арсеназо, ализарин. Указанная методика характеризуется недостаточной точностью и достаточно длительна (2 часа).

Поэтому целью работы явилось изучение возможности применения арсеназо I для определения содержания подвижного алюминия в почвах. В ходе исследования был разработан алгоритм определения с учётом МУК 4.1.2466-09, построены градуировочные графики по ГОСТ 26485-85 и по предложенному алгоритму, проведены сравнительные эксперименты на стандартном растворе алюминия и непосредственно в пробах почвы. Так же было исследовано влияние гумуса на определение подвижного алюминия с арсеназо I в системе «стандартный раствор алюминия + добавка гумуса» и в реальных системах «фильтрат почвы + добавка стандартного раствора алюминия» на различных типах почв.

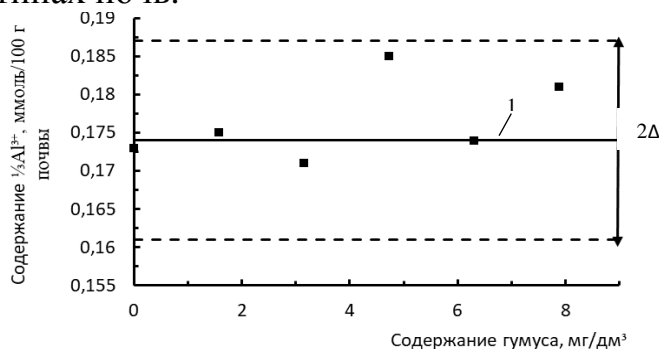


Рис. 1. Влияние концентрации гумуса на результат определения содержания Al^{3+} с арсеназо I : 1 – значение содержания алюминия в стандартном растворе, установленное по ГОСТ 26485-85.

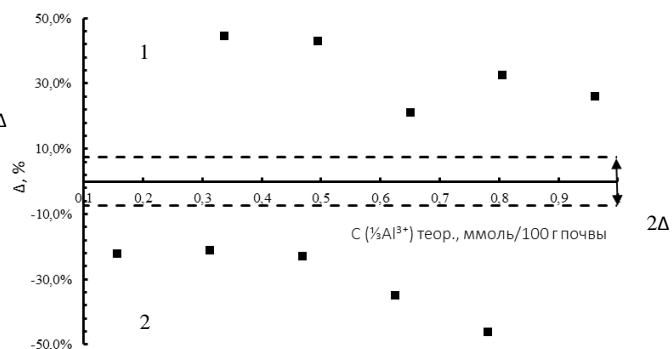


Рис.2. Результаты определения Al^{3+} с арсеназо I в фильтрате почвы с добавкой стандартного раствора Al^{3+} : 1-лесная почва, $C(\text{гумус}) = (2,6 \pm 0,3)\%$; 2-болотная почва, $C(\text{гумус}) = (34,6 \pm 0,9)\%$

Установлено, что на результаты определения подвижного алюминия фотометрическим методом в присутствии арсеназо I влияет содержание гумуса. Характер влияния обусловлен типом анализируемой почвы.

Определение рН для регистрации оптимального сигнала Co^{3+} методом инверсионной вольтамперометрии

Кулаков В.Н.¹, Фокина А.И.²

¹Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: noijberr@yandex.ru

Существует методика определения кобальта в виде Co^{2+} [1]. Используя данную методику, могут возникнуть определенные сложности, такие как отсутствие сигнала кобальта на вольтамперограмме при указанных в методике условиях. Если окислить Co^{2+} до Co^{3+} происходит усиление аналитического сигнала на вольтамперограмме при равных условиях измерения концентрации ионов кобальта в II и III-валентном состояниях [2].

Первым условием определения кобальта в виде Co^{3+} стало исследование зависимости площади пика от получаемой концентрации при различных значениях рН. В методике рекомендованное значение составляет $9,4 \pm 0,1$. Были использованы растворы со следующими значениями рН – 8,5; 9; 9,5; 10.

Для выбора оптимального значения рН было исследовано определение ионов кобальта в растворе с концентрацией 0,4; 20 и 40 мкг/дм³. При всех значениях рН была получена линейная зависимость площади пика от определенной концентрации. При значении рН равном 9,5 получается наиболее ровная прямая с коэффициентом аппроксимации равном 0,9999. График представлен на рисунке 1.

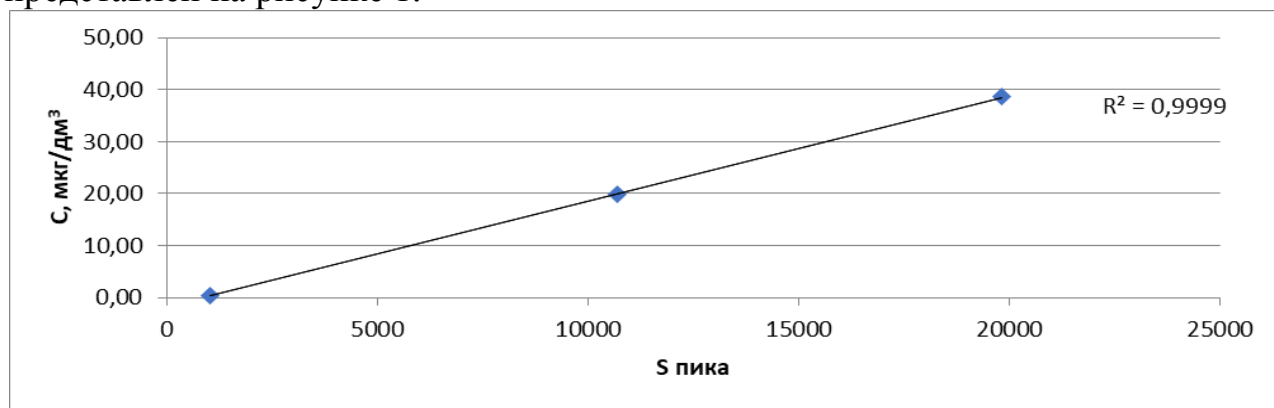


Рис 1. Зависимость площади пика от концентрации при рН = 9,5.

Таким образом, рН в интервале 8,5-10,0 не влияет на правильность определения концентрации Co^{3+} .

Список литературы

- [1] 08-47/269. ФР.1.31.2011.10126. Измерение методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М., 2011. 52 с.
- [2] Фокина А. И., В. Н. Кулаков, Л. В. Даровских, Лялина К. Д. // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 57 – 63

Исследование качества ПВБ – пленки

Луннов М.С.¹, Васина Я.А.²

¹11 «А» класс МАОУ «Лицей № 28 им. академика Б. А. Королёва»,

²ФГБОУ ВО «ННГАСУ», г. Нижний Новгород, Россия

Большое количество отходов поливинилбутиральной (ПВБ) пленки образуется при производстве автостекол "триплекс", а также в автоавариях. Вторичное использование ПВБ-пленка для изготовления клеев синтетических (типа БФ), получения лаков, грунтовок, эмалей, мастик снизит количество отходов. Рациональное использование имеет огромное значение в связи с ухудшающейся экологической ситуацией.

Цель работы - исследование свойств поливинилбутиральной пленки. Основной задачей являлось установление качества ПВБ-пленки, извлеченной из триплекса после автоаварий. В практической части использовали аналитические весы ANG 200С; спектрофотометр UV mini 1240, лабораторное оборудование для титриметрического анализа. Установлена растворимость пленки в изопропиловом спирте с максимальной концентрацией до 51% в присутствии диметилсульфоксида.

Светопоглощение раствора ПВБ пленки в изопропиловом спирте

Длина волны, нм	234	241	302 -342	355	360	365	380	390
Светопоглощение, А Раствор ПВБ пленки в ИПС		4,0	2,5	1,0	4,3	2,8	1,4	0,4
Светопоглощение, А Растворителя ИПС	3,1	2,0	1,0	0,4	0			

Определена массовая доля ацетатных групп в пересчете на сухой продукт методом, основанным на щелочном омылении ацетатных групп с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой. Определена массовая доля бутиральных групп в пересчете на сухой продукт. Методом основан на гидролизе поливинилбутирала с одновременным оксимированием выделяющегося масляного альдегида солянокислым гидроксиламином. Соляная кислота, образующаяся при этом, оттитрована раствором щелочи. Эти характеристики для ПВБ-пленки, извлеченной из триплекса, соответствуют ГОСТ 9439-85 Поливинилбутираль. Технические условия (с Изменением N 1).

Список литературы

- [1] Поливинилбутираль. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3466.html>
- [2] Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии в двух книгах. Учеб. для вузов /Под ред. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк. , 2004. 361 с.

Определение Fe^{2+} и Ni^{2+} при совместном присутствии

Макарова Е.А.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: makarova.1998k@gmail.com

В настоящее время железо и никель находят широкое применение. Они входят в состав многих сплавов и содержатся в горных рудах. Поэтому часто возникает необходимость определения их при совместном присутствии.

В качестве объекта исследования была использована модельная смесь, содержащая ионы Fe^{2+} и Ni^{2+} в виде соответствующих солей - соли Мора $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

В данной работе предложена методика химического анализа для количественного определения содержания в смеси Fe^{2+} и Ni^{2+} .

Количественное определение Fe^{2+} и Ni^{2+} при совместном присутствии проводилось методом комплексонометрического титрования трилоном Б. Исходная модельная смесь подвергалась воздействию HNO_3 при нагревании. При этом Fe^{2+} окислялось до Fe^{3+} , добавлялся NH_4OH до $pH = 1,5-2$. Титрование проводилось Б в присутствии сульфосалициловой кислоты. В этом случае определяется содержание ионов Fe^{3+} , которому эквивалентно количество Fe^{2+} . После этого для устранения влияния ионов Fe^{3+} на определение Ni^{2+} , проводилось маскирование Fe^{3+} с помощью фторид-ионов, содержащихся в растворе NaF . Далее комплексонометрически определялось содержание Ni^{2+} . Для этого в раствор с предварительно замаскированными ионами железа добавлялся аммиачный буфер до $pH = 9,5-10$, индикатор мурексид. Титрование проводилось раствором трилона Б. Для индикации точки эквивалентности был использован визуальный метод. После нахождения таковой проводилась обработка результатов методами современной математической статистики и математического моделирования для того, чтобы убедиться в правильности выбранной методики.

Для подтверждения возможности использования предложенной методики определения Fe^{2+} и Ni^{2+} в растворе был проведён соответствующий эксперимент, результаты которого приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения Fe^{2+} и Ni^{2+} в модельной смеси методом комплексонометрического титрования

Ион	Объём иссл. р-ра, мл	С трилона Б, моль/л	Объём трилона Б, пошедшего на титрование, мл	С, моль/л	Взято, моль	Найдено, моль
Fe^{2+}	10,00	0,05	1,06	0,0053	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$
Ni^{2+}	10,00		10,04	0,0502	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$

Из полученных результатов видно, что взятые и найденные значения количества вещества находятся в хорошем соответствии, следовательно, предложенную методику можно использовать на практике.

Разработка методики твердофазного концентрирования сесквитерпеновых лактонов из экстрактов василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.)

Мамедова В.Э.

Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

Центральная научно-исследовательская лаборатория

Томск, Россия

Mam3dovaval@mail.ru

Введение. Экстракция активных компонентов из растительного сырья является важной стадией химического анализа. На данном этапе возможна очистка экстрактов, а также концентрирование целевых компонентов. С этими задачами достаточно успешно справляется ТФЭ, использование которой может быть эффективно при извлечении целевых компонентов из сложной растительной матрицы. Фитохимические исследования показали, что действующими веществами в химическом составе василька шероховатого являются сесквитерпеновые лактоны (гроссгемин и цинаропикрин), обладающие противоопиstorхозной и гиполипидемической активностью. Обладая биологической активностью и низкой токсичностью, данные вещества являются перспективными для создания лекарственного препарата на их основе. Целью работы являлось разработать методику ТФЭ и изучить процессы сорбционного извлечения гроссгемина и цинаропикрина из матрицы экстракта растительного сырья для последующего хроматографического анализа.

Материалы и методы. Сырье для исследования - высушенная и измельченная надземная часть василька шероховатого (*C. Scabiosa*). В качестве экстрагентов использовали хлороформ, ацетонитрил и воду очищенную. В качестве сорбентов использовали силасорб-600 (Sil-600), окись алюминия нейтрального (PF-ALN), модифицированный силикагель (PF-50C18) и модифицированный силикагель с привитыми аминогруппами (PF-NH₂). Сорбционные характеристики контролировали методом спектроскопии при длине волны 240±2 нм. Идентификацию гроссгемина и цинаропикрина в сырье проводили методом ВЭЖХ на хроматографе «Ultimate 3000» с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы «Dionex» (США), с использованием колонки «Luna C18(2)», 100Å, 250x10 mm.

Результаты. «Объемы до проскока» составили меньше 1 мл для сорбентов типа PF – ALN, PF – C18, PF - PF-NH₂. Для сорбента Sil-600 «объем до проскока» составил 1,25 мл. Извлечение целевых компонентов с патронов на основе Sil-600 и PF-ALN проводилось хлороформом, смесью хлороформ:гексан (1:3) и изопропиловым спиртом. Элюирование ацетонитрилом (30%, 70%, 80%) для извлечения целевых компонентов с патронов типа PF-NH₂ и PF-C18.

Вывод. Результаты проделанной работы позволяют считать выбранные сорбенты и элюаты перспективным для выделения гроссгемина и цинаропикрина из растительной матрицы экстрактов василька шероховатого, что позволит снизить пределы детектирования аналитов.

Изучение возможности количественного спектрофотометрического определения β -лактомидов в водных растворах и биологических жидкостях

Пахомчева Н. В., Ускова Е. Н.

*Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва
Саранск, Россия*

E-mail: pahomcheva2016@yandex.ru

Открытие антибиотиков стало настоящей революцией в медицине. Антибиотики пришли в нашу жизнь, как избавление от инфекций, мучавших человечество долгое время. Но после того, как антибиотики выполняют возложенную на них функцию, они попадают в окружающую среду, где могут сохранять свою активность на протяжении долгого времени. Было выявлено, что антибиотики влияют на сообщество микроорганизмов в сточных водах. Постоянно сосуществуя в природе с патогенными микроорганизмами, антибиотики делают их невосприимчивыми к лекарствам. В пищевой промышленности продукты в тетрапакетах, в целлофановых пакетах обрабатываются антибиотиками для продления сроков хранения, что увеличивает количество аллергических реакций у потребителей, приводит к антибиотикорезистентности микроорганизмов, загрязняется окружающая среда.

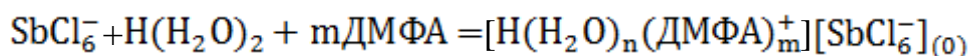
Задачей проводимого исследования является оптимизация и модификация спектрофотометрической методики количественной оценки содержания антибиотиков пенициллинового ряда с целью использования ее для определения микроколичеств β -лактамных антибиотиков класса пенициллинов, в биологических жидкостях и реальных аналитических объектах. β -Лактамы — большая группа антибиотиков, общим для которых является наличие в структуре молекулы четырехчленного β -лактамного кольца. К β -лактамам относятся пенициллины, цефалоспорины, карбапенемы, монобактамы.

В качестве объектов исследования были выбраны природные (бензилпенициллин) и полусинтетические (амоксициллин, ампициллин, оксациллин) пенициллины. Проведено исследование их спектров поглощения в этанольных, щелочных растворах, а также спектров их гидроксамовых комплексов с Fe(III). Сканирование спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра проводили с помощью спектрофотометра UV-1800 Shimadzu в диапазоне от 190 до 800 нм. Максимум поглощения гидроксаматов железа(III) для различных растворов аналитов находился в диапазоне 330–350 нм. Установлено, что путем оптимизации условий определения можно расширить диапазон линейности градуировочных графиков до рС 6-7 без потери точности определения.

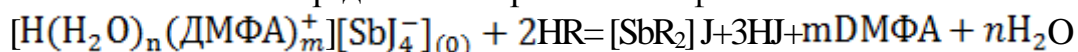
Избирательное экстракционное извлечение сурьмы (V) и фотометрическое определение её с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (ПААФ) непосредственно в органической фазе

Рахматуллаева Н.Т., Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш.
Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова
Ташкент, Узбекистан
E-mail: nargiza7173@mail.com.

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы (V) с применением органических красителей являются высокочувствительными, но малоизбирательны. Так как комплексообразование элементов с органическими реагентами происходит в водной фазе. Для повышения селективности методов определения элементов применяют экстракцию бесцветных комплексов инертными органическими растворителями, с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [1]. Исследования показали, что хлоридный комплекс сурьмы (V) из сильноокислой среды в присутствии диметилформамида избирательно экстрагируется бензолом (хлороформом) по гидратно-сольватному механизму [2]:



После экстракции сурьмы (V) в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту бензольного раствора полиакриламидного флокулянта (ПААФ), буферного раствора с pH=3.5, содержащего H_2SO_4 , ДМФА, NaI, тиомочевины и встряхивания фаз в течение 20-30 с. сурьма (V) восстанавливается до сурьмы (III) взаимодействует с ПААФ в молярном отношении 1:2 непосредственно в органической фазе:



Кажущийся молярный коэффициент погашения сурьмы (III) с ПААФ при максимуме поглощения 600 нм равен $5.25 \cdot 10^4$, подчиняется закону Бера в интервале 1-120 мкг сурьмы (V) в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определения в пределах 1-5%. Изучено влияние посторонних ионов на определению сурьмы (V). Установлено, что многие сопутствующие ионы в больших кратных количествах не мешали определению сурьмы (V). Разработанный новый метод экстракционного извлечения и фотометрического определения сурьмы (V) в органической фазе проверены на анализе стандартных образцов силикатных пород и руд Алмалыкского горно-металлургического комбината.

Список литературы

- [1] Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У. и др. // Москва, изд-во: Химия и биология, 2019, Вып. 8. с:12-29.
[2] Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1979, с.29-59.

Амперометрическое определение ионов ртути в окружающей среде с помощью реагента 5-парааминофенил-1, 3, 4-оксадиазол-2-тионом.

Сагдуллаева Л.Б., Кутлимуротова Н.Х., Рахимова Л.С., Исмоилова Д.С.
*Национальный университет Узбекистана, имени Мирзо Улугбека,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама
Каримова. г.Ташкент, РУз.*

Большой интерес к проблеме определения ртути вызван ее распространенностью в объектах окружающей среды, наибольшей токсичностью по сравнению с другими металлами, способностью аккумулироваться в живых организмах и миграцией в объектах окружающей среды. Высокая токсичность ртути обуславливает ее низкие значения предельной допустимой концентрации (ПДК), что требует применения чувствительных методов аналитической химии. Одним из методов, отвечающим требованиям определения ртути по пределу обнаружения и диапазону определяемых концентраций, является амперометрия.

Определение ртути в объектах окружающей среды осложняется необходимостью определять ее низкие содержания, что неизбежно приводит к увеличению вероятности внесения систематической погрешности на этапах обработки и измерения ее аналитического сигнала в связи с его недостаточной выраженностью на фоне остаточного тока.

В работе показана пригодность амперометрического титрования (АТ) ртути реагентом 5-парааминофенил-1, 3, 4-оксадиазол-2-тион в широком диапазоне его концентраций и при соответствующем подборе условий определения оно становится точным и высокоизбирательным.

При определении микро- и следовых концентраций ртути реагентом 5-парааминофенил-1, 3, 4-оксадиазол-2-тион, получены различные по форме и характеру кривые АТ, где КТТ при молярном соотношении компонентов реакции, равно 1:1. Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов (буферных смесей) наилучшие кривые титрования все же получаются на универсальном буфере Бриттона-Робинсона при $pH=1,81$. Было изучено влияние потенциала (0,1-1,75 В), подаваемого на индикаторные электроды, на форму кривых и результаты АТ ртути реагентом 5-парааминофенил-1, 3, 4-оксадиазол-2-тион.

Установлено, что оптимальные по форме кривые и лучшие результаты титрования наблюдаются при разности потенциалов на индикаторном электроде 0,75 В с нижней границей определяемых содержаний ртути, равной 2,07 мкг/мл.

Список литературы

- [1] Химическая энциклопедия. -М.: Большая Российская энциклопедия. 1992. Т. 3. С.1127.
- [2] Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Электрохимические методы анализа. - М.: Колос С. 2005. С. 232-235.

Комбинированный метод умягчения и очистки сточных вод

Хаджибаев Д.А.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

Восстановление ионов относительно токсичного шестивалентного хрома производится в основном химическими и электрохимическими методами. Методы электрохимической обработки хроматсодержащих сточных вод и растворов в свою очередь, делятся на катодное восстановление, электродиализ и электрокоагуляцию. При этом, надо отметить, что при электрохимическом восстановлении ионов хрома(VI) выход хрома по току очень низкий (16-17%), поэтому очистку сточных вод рекомендуемым методом целесообразно осуществлять в труднодоступных районах, при образовании сточных вод до 50 м³/ч.

Целью настоящего исследования является подготовка сточных вод к электрохимической очистке и повышение выхода по току хрома при электролизе их в присутствии многоатомных спиртов и определение оптимальных условий процесса очистки.

Для повышения выхода по току хрома сточные воды предварительно обрабатывали модифицированным бентонитом для уменьшения их жесткости. В ходе исследований установили оптимальные условия электрохимического восстановления шестивалентного хрома в стандартном электролите: объем электролита -200 мл, концентрация ионов шестивалентного хрома в сточной воде – 0,1 г/л, катод – графит, время - 1,0 час.

Концентрацию ионов хрома(VI) и хрома(III) до и после электролиза определяли на фотоколориметре КФК-3. Для определения оптимальных условий электрохимического восстановления шестивалентного хрома проведены опыты при различных катодных плотностях тока.

Полученные результаты проведенных исследований дали возможность повысить выход по току хрома от 16 до 24.5% и определить оптимальные условия проведения процесса. Определено, что при плотности тока 11-12 А/дм² процесс протекает оптимально, а серная кислота при концентрации около 4-5 г/л способствует максимальному восстановлению шестивалентного хрома. Установлено, что в течение часа происходит восстановление основного количества ионов хрома.

Результаты проведенных исследований показывают, что при электрохимическом восстановлении хрома в присутствии глицерина, предварительное умягчение сточных вод до некоторой степени, увеличивает выход по току хрома (до 24,5%). Применение электрохимических методов очистки сточных вод от ионов шестивалентного хрома, не смотря на расход металла и электроэнергии, позволяет очистить загрязненные растворы до ПДК. Оборудование данного метода является компактным, эффективным, удобным в использовании и обслуживании.

Применение аналитических методов в исследовании деградации нафталина бактериями рода *Pseudomonas*

Ховятская П.Н.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: groly@yandex.ru

Острой экологической проблемой является загрязнение биосферы поллютантами, обладающими мутагенным, тератогенным, канцерогенным действиями. Одними из таких поллютантов являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Известно, что некоторые микроорганизмы способны использовать полиарены в качестве источников углерода для роста и развития, тем самым способствуя биодеградации ПАУ в окружающей среде.

Данная работа направлена на выявление способности штамма бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-2391 Д разрушать нафталин и другие полиароматические соединения.

Оценка роста бактерий осуществлялась с помощью турбидиметрического метода. Растворы инкубировались при 27°C. В работе были подобраны оптимальные концентрации диметилсульфоксида (ДМСО) и нафталина, при которых не происходит угнетение роста бактерий в питательной среде Мюллера-Хинтона. Для работы была выбрана концентрация ДМСО равная 5%.

Концентрацию нафталина определяли в условиях ВЭЖХ методом абсолютной градуировки (хроматограф Agilent, колонка Zorbax C18, 4,6×100 мм, элюент ацетонитрил – вода, 8:2 (объём.), длина волны детектирования 275 нм).

Была исследована деградация нафталина в растворе с начальной концентрацией ПАУ $1,01 \cdot 10^{-4}$ М и концентрацией бактерий $2 \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Полная деградация нафталина происходит за 96 часов (рис.1).

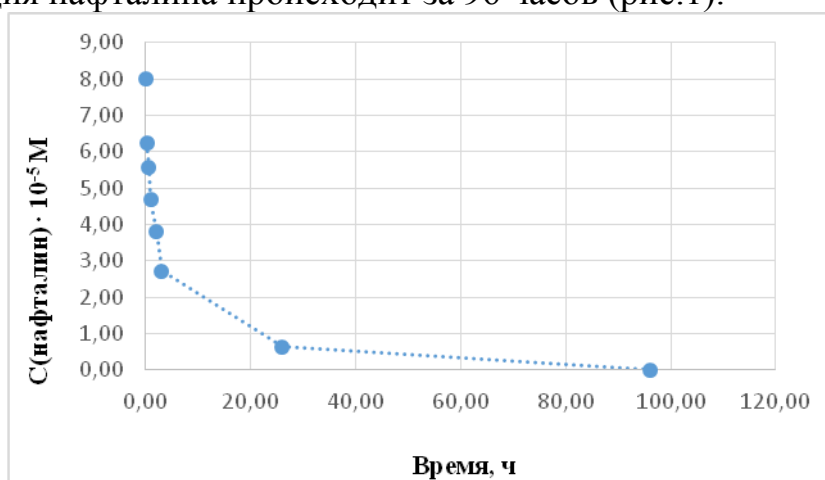


Рис. 1. Кинетика деградации нафталина бактериями *Pseudomonas aureofaciens*

Таким образом, установлено, что бактерии рода *Pseudomonas aureofaciens*, штамм ВКМ В-2391 Д, способны к деградации нафталина.

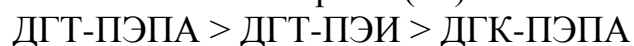
Сорбция ионов хрома (VI) ионитами на основе эпоксицированных производных тиокарбамида и меламина

Эшкурбонов Ф.Б., Нуралиев Г.Т., Тоирва Г.Х.,
Холмуродова С.А., Эшкурбонова М.Б.
Термезский государственный университет

В связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду происходит загрязнение водных ресурсов различными токсикантами, в том числе соединениями тяжелых металлов. Хром, вследствие своей токсичности, относится к микроэлементам, содержание которых в сточной и питьевой водах должно быть строго нормировано. Он является биологически активным элементом, входит в состав многих ферментов, участвует в построении ДНК. Хром необходим организмам для нормального углеводного и липидного метаболизма. Его недостаток, например, приводит как к непереносимости глюкозы, так и к снижению эффективности действия инсулина.

Результаты исследования влияния концентрации и pH растворов бихромата калия, а также продолжительности их контакта с ионитами ДГТ-ПЭПА, ДГТ-ПЭИ и ДГК-ПЭПА на сорбционные свойства ионообменников представлены литературы [3].

Изотермы сорбции ионов $Cr_2O_7^{2-}$ новыми ионитами [1] показывают, что их избирательность по отношению к ионам хрома (VI) снижается в ряду:



Наибольшие значения СЕ при извлечении бихромат-ионов из растворов $K_2Cr_2O_7$, содержащего 3,01 г/л хрома (pH 4,5), равняются соответственно 408,3; 215,1 и 236,9 мг/г. Однако в области меньших концентраций при содержании 0,2 г/л хрома более высокая степень извлечения ионов $Cr_2O_7^{2-}$ (76,9 %) наблюдается у анионита ДГТ-ПЭПА. У ионообменников ДГТ-ПЭИ и ДГК-ПЭПА в этих условиях она составляет 61,3 и 72,8 %, соответственно. Следует отметить, что повышение концентрации ионов хрома (VI) в растворах $K_2Cr_2O_7$ менее всего сказывается на их извлечении анионитом ДГК-ПЭПА. Так при увеличении содержания хрома от 0,3 до 2,4 г/л степень извлечения им ионов $Cr_2O_7^{2-}$ снижается с 72,4 до 60,09 %. Для других ионитов при этом происходит более значительное уменьшение степени извлечения ионов хрома (VI): для ДГТ-ПЭИ – с 60,1 до 40,3 %, для ДГТ-ПЭПА – с 76,9 до 30,1 %.

Показана эффективность извлечения ионов хрома (VI) из модельных растворов бихромата калия новыми анионитами на основе эпоксицированных производных тиокарбамида и карбамида. Установлено, что по своим сорбционным свойствам они в 2-4 раза превосходят промышленные анионообменники макропористой и гелевой структуры.

Список литературы

[1] Tillaev Kh. R., Turaev Kh.Kh., Kulmatov R.A., Eshkurbonov F.B. // *Academicia an International Multidisciplinary Research Journal*, V. 10. I 1. 2020. P. 35-37.

СЕКЦИЯ 4

Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Взаимодействие олигомеров хитозана с микроРНК. Молекулярно-динамическое исследование

Авдошин А.А.¹, Наумов В.С.¹, Коерпен S.² Colombi L.C.², Игнатов С.К.¹

¹Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²University of Bremen, Bremen, Germany

E-mail: avdoshinAA95@gmail.com

МикроРНК является важным биологическим катализатором и транслятором генетической информации. В последнее время она используется в медицине для лечения различных заболеваний, в том числе онкологического характера. Для миграции в клетку микроРНК должна преодолеть биологические барьеры, достигая внутриклеточных целей в активном состоянии. Для этого требуются системы молекулярной доставки, т.е. молекулы-носители, которые, связываясь с РНК, защищают ее от агентов внеклеточного матрикса организма и обеспечивают проникновение через клеточные мембраны.

Одним из потенциальных материалов для таких носителей является хитозан (частично N-ацетилированный поли-1,4- γ -D-глюкопиранозамин-2), который обладает высокой биосовместимостью, дешевизной, и может быть легко модифицирован за счет присоединения заместителей к аминогруппе. Однако определение кинетических и термодинамических констант координации хитозана и микроРНК, установление механизмов и способов этой координации на молекулярном уровне является сложной экспериментальной задачей. Эффективным методом определения физико-химических характеристик таких материалов может быть молекулярно-динамическое (МД) моделирование. К сожалению, в настоящее время не существует единого силового поля (СП) для расчета структуры и свойств хитозана и РНК. С целью разработки такого СП в настоящей работе рассчитаны геометрии и заряды остатков хитозана квантово-химическими методами (B3PW91/6-311G(d, p) и HF/6-31G*), и оценены силовые константы их связей и угловых параметров. Полученные величины использованы для модификации СП AMBER и GROMOS, которые дополнены остатками немодифицированного, протонированного и ацилированного хитозана. Способы модификации и результаты сравнительного МД моделирования в двух модифицированных СП обсуждаются в работе. С помощью модифицированного СП моделируется эволюция системы хитозан – микроРНК при различных значениях pH среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-02-00712) и East Partnership programs of Bremen University.

Методы селективного детектирования неполярных растворителей сенсорами из полимерных фотонных кристаллов

Аксенов А.С., Козлов А.А.

Российский технологический университет РТУ МИРЭА,

Москва, Россия

E-mail: aksen_a@mail.ru

Селективное детектирование близких по химическому строению органических неполярных растворителей (толуол, бензол, пара- и о – ксилол) физическими методами является довольно сложной задачей. Одним из возможных способов нам представляется определение батохромных сдвигов спектральных максимумов (Таблица 1) при нанесении паров этих растворителей на фотонный кристалл (ФК) из полистирольных микросфер диаметрами ~ 200нм с нанесенным сверху покрытием из полидиметилсилоксана [1].

Ширину (FWHM) регистрируемых пиков с батохромным сдвигом возможно уменьшить интерференционными методами.

Еще одним способом разделения может являться временной интервал при формировании спектральных сдвигов для различных веществ, одной из причин которых является различие в скоростях диффузии таких растворителей в структуру ФК. Испарение растворителей из такой структуры приводит к восстановлению ФК с возможностью повторного его использования для детектирования. Скорость испарения также может являться параметром, определяющим селективность при детектировании веществ. Более сложным является разделение веществ в смесях, где перечисленных признаков может оказаться недостаточно, и для идентификации веществ необходимо выявлять дополнительные параметры.

Таблица1. Изменение спектральных характеристик композита при воздействии паров различных соединений аренового ряда

Название соединения	Смещение максимума, нм	Относительный сдвиг спектра
Бензол	211.8	1.414
Толуол	189.7	1.370
п-ксилол	127.8	1.250

Список литературы

[1] Козлов А.А., Гаврилов Ю.А., Иванов А.В., Аксенов А.С., Флид В.Р.// Тонкие Химические Технологии. 2018. Т. 13. № 1. С. 5-21

Амплитуды колебаний димерных комплексов карбоновых кислот

К. Е. Бубнова¹, Н.И. Гиричева², Ю.А. Жабанов¹, Г. В. Гиричев¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия ²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: 31ksenia@mail.ru

Доказано, что структурными единицами в кристаллическом или жидкокристаллическом (ЖК) состоянии карбоновых кислот являются циклические димеры, образующиеся за счет двух межмолекулярных водородных связей (ВС). В данной работе исследована динамическая нежесткость молекулярных димерных комплексов алкилоксибензойной (A1...A1) и пара-н-алкилоксикоричной (A2...A2) кислот с плоской «зигзаг-конформацией» заместителя $-OC_nH_{2n+1}$ разной длины. Расчет амплитуд колебаний (АК) Н-комплексов A1...A1 и A2...A2 выполнен по программе VibMoldule [1] на основе гармонического силового поля в приближении криволинейных смещений ядер. При расчетах пользовался метод DFT с функционалом CAM-B3LYP и базисным набором 6-311++G** (программа Gaussian09).

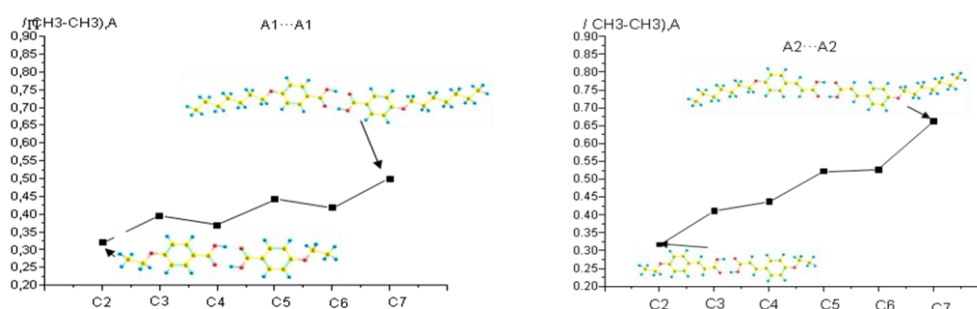


Рис. 1. Изменение амплитуд колебаний между концевыми метильными группами при увеличении длины радикала $-OC_nH_{2n+1}$.

Как видно при увеличении длины радикала $-OC_nH_{2n+1}$ не происходит плавного увеличения АК. В их изменении отчетливо прослеживается четно-нечетный эффект. Между амплитудами колебаний концевых атомов заместителя и температурой фазовых переходов $N \rightarrow I$ прослеживается отчетливая корреляция. Чем больше данная амплитуда колебаний, тем ниже температура фазового перехода «нематик-изотроп» $T_{N \rightarrow I}$. Так для гомологов кислоты A1...A1 с радикалом $n = 3$ $T_{N \rightarrow I} = 154^\circ C$; $n = 4$ $T_{N \rightarrow I} = 160^\circ C$; $n = 7$ $T_{N \rightarrow I} = 146^\circ C$ [2]. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-33-90046).

Список литературы

- [1] Vishnevskiy Yu. V., Zhabanov Yu. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 633. P. 012076. DOI: 10.1088/1742-6596/633/1/012076.
 [2] Demus D., Zashke H. Flüssige kristalle in tabellen. II. Leipzig: VEB, Deut. Verlag. 1984. P. 468.

**ИК-Фурье спектроскопия высокого разрешения изотопно-обогащенных
разновидностей германа $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76, 74, 73$)**

Вельмузова И.А.

Институт химии высокочистых веществ им Г.Г.Девярых РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: irina.velmuzhova@bk.ru

Анализ тонкой структуры колебательно-вращательных полос в спектре германа, молекула которого относится к типу сферического волчка, достаточно сложен из-за эффектов центробежного искажения, тетраэдрического расщепления, наличия «горячих переходов». К этому добавляются изотопные сдвиги. Спектроскопические исследования германа, высокообогащенного одним из изотопов германия, позволят достичь существенного прогресса в точном определении положения линий колебательно-вращательных переходов отдельных изотопных модификаций германа и уточнении значений параметров внутримолекулярных взаимодействий.

Целью работы было экспериментальное определение оптимальных параметров регистрации, регистрация спектров высокого разрешения изотопно-обогащенного германа $^{73}\text{GeH}_4$ в области деформационных ($700\text{--}1080\text{ см}^{-1}$) и валентных ($1900\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) колебаний, обработка и теоретический анализ спектров. Объектом исследования был $^{73}\text{GeH}_4$ со степенью обогащения ^{73}Ge 99,87 об. %.

Для регистрации спектров использовали вакуумируемый ИК-Фурье спектрометр IFS 125 HR фирмы Bruker. Измерения проводили со спектральным разрешением $0,003\text{ см}^{-1}$, использованием многоходовой кюветы с длиной оптического пути, изменяемой в интервале $0.75\text{--}9.25\text{ м}$, давлением газа в ячейке $0,1\text{--}50\text{ мм.рт.ст.}$

На спектрах проявляется разрешенная по симметрии полоса $\nu_2+\nu_4$ с центром на 1750 см^{-1} , и запрещенные полосы $2\nu_2$ с центром на 1860 см^{-1} и $2\nu_4$ с центром на 1640 см^{-1} , которые скрыты полосой $\nu_2+\nu_4$. Проявление этих полос во вращательной структуре обусловлено резонансными взаимодействиями с разрешенной полосой $\nu_2+\nu_4$. По полученным экспериментальным данным был проведен теоретический анализ спектров $^{73}\text{GeH}_4$ с помощью специальной программы SPHETOM. Была проведена идентификация «горячих» переходов и переходов с нулевого уровня, т.е. «холодных» переходов колебательно-вращательных полос. Всего в исследуемых диапазонах было идентифицировано 6987 «холодных» и 2221 «горячих» переходов для молекулы $^{73}\text{GeH}_4$. Был получен набор из 68 параметров для молекулы $^{73}\text{GeH}_4$. Это позволило смоделировать наблюдаемые спектры возбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы $^{73}\text{GeH}_4$ с точностью $2,82 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$.

Электронные свойства комплексов октаметилпорфирина палладия с катионной, анионной и радикальной формами водорода

Гиричева М.А.¹, Гиричева Н.И.²

¹Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: m.a.girichev@gmail.com

В работе выполнены расчеты геометрического строения, частот колебаний и энергий межмолекулярного взаимодействия для комплексов октаметилпорфирина палладия (PdOMP) с тремя различными аксиальными лигандами (катион H^+ , анион H^- и радикал $H\cdot$) методом DFT/B3LYP-D3 (с учетом дисперсионного взаимодействия).

Энергия комплексообразования $PdOMP\cdots[H]$, рассчитанная как разность электронных энергий участников реакций, составила -209.3, -9.6 и -17.6 ккал/моль для комплексов с H^+ , H^- и $H\cdot$, соответственно. Это указывает на высокое сродство к протону комплекса PdOMP.

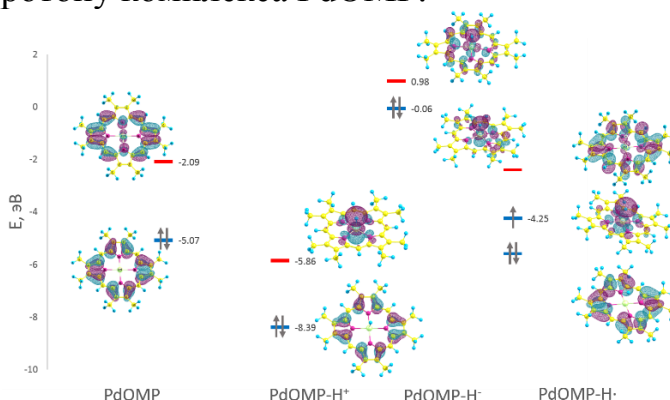


Рис. 1. Энергетическая диаграмма ВЗМО и НСМО комплексов $PdOMP\cdots[H]$

Энергия НСМО комплекса с катионом H^+ ниже, чем энергия соответствующей орбитали исходного комплекса, т.е. комплекс $PdOMP-H^+$ будет проявлять электроакцепторные свойства. НСМО комплекса $PdOMP-H^+$ состоит главным образом из атомных орбиталей Pd и H, т.е. электроакцепторные свойства комплекса $PdOMP-H^+$ в первую очередь обусловлены наличием катиона H^+ в нём. В комплексе $PdOMP-H^-$ энергия ВЗМО повышается, т.е. соединение будет проявлять электродонорные свойства. ВЗМО и НСМО комплекса $PdOMP-H\cdot$ совпадают, и их энергия лежит между энергиями ВЗМО и НСМО исходного комплекса, т.е., как и следовало ожидать, комплекс с радикалом $H\cdot$ обладает более ярко выраженными и донорными, и акцепторными свойствами.

При образовании комплексов $PdOMP\cdots[H]$ происходит перераспределение электронной плотности: незначительное изменение заряда на атоме Pd может соответствовать представлению о том, что атом металла в комплексе PdOMP выступает в роли проводника заряда от [H] на порфириновый фрагмент, суммарный заряд которого сильно изменяется в зависимости от состояния водорода [H].

Механизм реакции взаимодействия нитросоединений с олефинами в синглетном и триплетном состояниях

Гримова И. Т., Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Минасян Ю.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород
 E-mail: sjdgca@sjbfcsb

Методом uB3LYP/6-311g++(d p) проведено моделирование реакции фотоокисления олефинов на примере реакций взаимодействия циклогексена, циклопентена и 2-метилбутена-2 с нитробензолом в синглетном и триплетном состояниях. Для проведения расчетов использован программный комплекс Gaussian03. Получены переходные состояния реакции окисления исследуемого вещества. Установлено, что фотоокисление протекает в две стадии. На первой стадии образование комплекса нитросоединения с олефином, на второй - дальнейшая его деструкция до нитрозосоединения и окиси олефина. Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также в проведении процедуры восстановления координаты реакции методом IRC. Рассмотрен механизм превращений на примере анализа спиновых плотностей и зарядов на атомах.

Таблица 1. Результаты измерений.

циклогексен + нитробензол				
	ΔE_a , ккал		$\Delta_r H$, ккал	
	singlet	triplet	singlet	triplet
1 стадия	-	0.9	8.0	-16.2
2 стадия	51.7	12.7	-2.8	-21.9

Таблица 2. Пример распределения спиновой плотности для 1 стадии циклогексен+нитробензол

№ Атома	Исходные вещества	Переходное состояние	Продукты реакции
N(1)	0.368	0.380	0.363
O(2)	0.724	0.713	0.423
O(3)	0.720	0.648	0.086
C(4)	0	0.017	-0.066
C(5)	0	0.087	1.057

Таблица 3. Пример распределения спиновой плотности для 2 стадии циклогексен+нитробензол

№ Атома	Исходные вещества	Переходное состояние	Продукты реакции
N(1)	0.363	0.706	0.887
O(2)	0.423	0.589	0.827
O(3)	0.086	-0.162	0
C(4)	-0.066	-0.091	0
C(5)	1.057	0.719	0

Конформационный анализ 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексана

Кузьмина Л.Е.¹, Шлыков С.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: Luba-8may@mail.ru

Исследован 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексан **1**, его структура и конформационные свойства определены методами квантовой химии (КХ). Выполнен электронографический эксперимент (ЭГ) при температуре исследуемого пара 286(4) К, на данный момент данные обрабатываются. Молекула может существовать в виде 4-х конформеров, отличающихся друг от друга положением заместителя, все они соответствуют минимумам потенциальной энергии, что подтверждено расчетом гармонических частот колебаний. Результаты КХ показывают, что в газовой фазе *гош*-конформеры с «наружной» ориентацией Ме-группы, **g-Ax** и **g-Eq**, более предпочтительны, чем *транс*-формы с «внутренней» ориентацией, **tr-Ax** и **tr-Eq**; соотношение (80-73):(20-27)%.

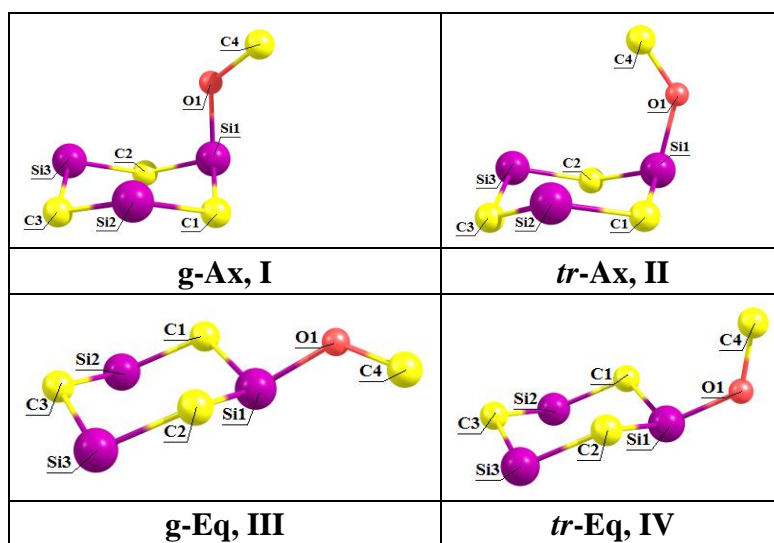


Рис. 1. Возможные конформеры **1**.

Таблица 1. Относительная энергия ΔE , энергия Гиббса ΔG и вклад форм **1**.

Method/basis set	ΔE , ккал/моль				ΔG^{298K} , ккал/моль				X, %			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
B3LYP/6-311**	0.00	1.66	-0.26	0.39	0.00	1.44	-0.44	0.19	26	2	54	18
B3LYP-D3/6-311G**	0.00	1.21	0.28	0.65	0.00	0.42	-0.04	0.46	33	16	36	15
M062X/6-311G**	0.00	1.56	0.43	0.73	0.00	1.54	0.09	0.33	40	3	34	23
MP2(FC)/6-311G**	0.00	1.94	-0.18	0.64	0.00	2.73	-0.17	0.33	34	0	46	20
B3LYP-D3/CC-pVTZ	0.00	1.21	0.31	0.69	0.00	0.73	0.11	0.54	40	12	33	15
M062X/CC-pVTZ	0.00	1.56	0.37	0.74	0.00	1.56	-0.02	—	—	—	—	—

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 06-Асп-20).

Теоретический дизайн функционализирующих лигандов платиновых катализаторов для стереоселективной адсорбции и катализа

Лившиц Г.Д.¹, Игнатов С.К.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: grigory.livshits@chem.unn.ru

Создание региоселективных и стереоспецифичных катализаторов восстановления непредельных полифункциональных соединений станет прорывом в фармакологии, парфюмерной и косметологической промышленности. В настоящей работе для разработки таких катализаторов предлагается использование мономолекулярного ориентирующего покрытия поверхности платины и выполняется теоретическая проверка их стереоспецифического действия. В качестве ориентирующих лигандов (ОЛ) рассмотрены 7 конденсированных производных пиридина (см. Рис.).

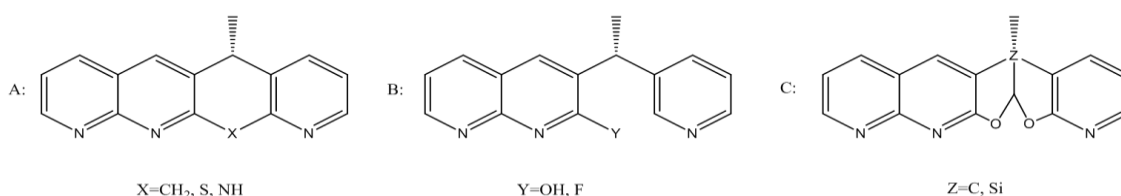


Рис. Варианты ориентирующих лигандов

Структура ОЛ была оптимизирована методами DFT(B3LYP/6-31G(d,p)) и РМ6. Поверхность (100) монокристалла платины моделировалась тетрагональными двухслойными фрагментами 6x6 и 8x8 атомов с фиксированными атомами нижней и боковых граней. На поверхность платины помещались два ОЛ, после чего полученная модель подвергалась оптимизации методом РМ6. Наибольшей энергией адсорбции и наиболее устойчивой геометрией слоя обладает лиганд типа А, X=S. Для этого слоя проведено моделирование коадсорбции молекул хиральных реагентов, в качестве которых рассмотрены пролин, аланин, пантолактон и 3-метилгекс-4-ен-2-он C₇H₁₂O. Установлены возможности образования адсорбционных комплексов этих молекул, определены энергии и термодинамические параметры их адсорбции. Обнаружено, что энергия адсорбции кетонов недостаточна для образования на функционализированной поверхности платины устойчивых комплексов и каталитическая реакция с участием кетонов должна серьезно замедляться. Вместе с тем амины адсорбируются с достаточной энергией, которая заметно различается для энантиомеров: энергии адсорбции D-пролина составляют 8-23 ккал/моль, а L-пролина 6-13 ккал/моль в зависимости от расположения адсорбируемой хиральной молекулы на поверхности. Такое различие в энергии адсорбции достаточно для обеспечения заметной стереоспецифичности катализатора. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 20-03-00282 и 18-43-520012)

Конформационный состав и внутреннее вращение в молекуле 1-нитропропана

Бажанова З.Г.,¹ Лобанов Н.В.,² Кочкиков И.В.,¹ Тарасов Ю.И.²
¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 Москва, Россия
²МИРЭА – Российский технологический университет,
 Москва, Россия
 E-mail: lnw94@yandex.ru

Современные методы структурного анализа нежестких молекул [1], а также методы вычисления термодинамических функций во многом опираются на результаты квантово-химических предсказаний относительно функций потенциальной энергии нежестких молекул. В то же время, квантово-химические расчеты потенциалов внутреннего вращения нитрогруппы в простейших нитроалканах могут давать не только существенно различающиеся по величине параметры, но даже качественно различные функции [1].

Представлены CCSD(T)/сс-pVTZ расчеты функций потенциальной энергии гош- и анти- конформеров молекулы 1-нитропропана (рис. 1). Работа выполнена при помощи пакета MOLPRO [2] с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [3].

Выполненные расчеты подтверждают, что наиболее энергетически выгодным является гош- конформер, при этом разница составляет 210 см^{-1} . ФПЭ внутреннего вращения нитрогруппы приведены на рисунках. Расчет B3LYP/сс-pVTZ предсказывает похожие зависимости ФПЭ, однако разница энергий конформеров составляет всего лишь 22 см^{-1} , что вкупе с низкой величиной барьера существенно сказывается на конформационном равновесии.

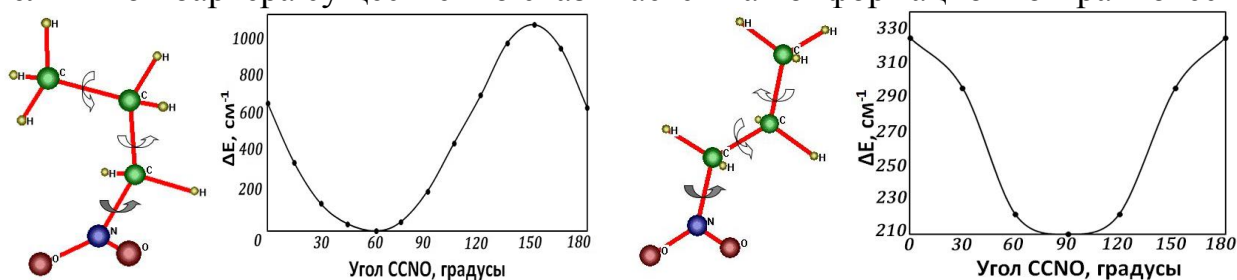


Рис. 1. Гош- и анти- конформеры 1-нитропропана. Справа - функции потенциальной энергии.

Список литературы

- [1] Tarasov Yu.I., Kochikov I.V., Vogt N. et al. // Journal of Molecular Structure. 2008. V. 872. P. 150-165.
 [2] MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others.
 [3] Voevodin V.I., Antonov A., Nikitenko D. et al. Supercomputing Frontiers and Innovations. 2019. V. 6. P. 4–11.

Получение и использование систем с фотоиндуцированным переносом электрона на основе бис(дипиррометенатов) цинка и фуллера C₆₀

Луканов М.М.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹, Бичан Н.Г.¹, Антина Е.В.¹

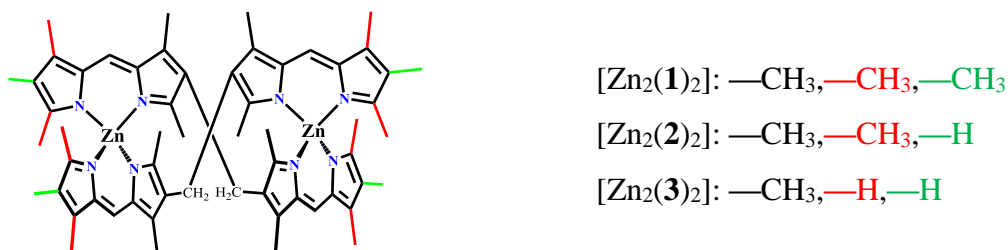
¹Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: lukanov-9b@yandex.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений химии является синтез новых соединений, способных проявлять фотоактивные характеристики, в связи с тем, что преобразователи и накопители световой энергии необходимы для создания высокоэффективных и энергосберегающих устройств. Активно используемым методом получения таких систем является нековалентная самосборка в растворах, что значительно проще и быстрее классических подходов синтеза.

Было обнаружено, что донорно-акцепторные комплексы способны к различным явлениям фотоиндуцированного переноса электрона, что, в свою очередь, отражалось в проявлении различных фотоактивных характеристик. В связи с этим важной задачей становится поиск мощных донорных и акцепторных систем, способных к эффективной самосборке в растворе. В качестве объектов исследования выступили бис(дипиррометенаты) цинка ([Zn₂L₂]) и фуллерен C₆₀.



Полученные системы [Zn₂L₂](C₆₀)_n были исследованы современными физико-химическими методами в растворе и твёрдой фазе. В спектрах электронного поглощения были зарегистрированы полосы переноса заряда, положения которых соответствовали значениям энергии от 3.40 до 3.54 эВ. Значения эффективности преобразования фотоэнергии в электрическую (IPCE^{360nm}), полученные в результате электрохимических исследований и составившие от 68.34 до 69.83%, подтвердили хорошую перспективу использования данных платформ в качестве фотоактивных соединений.

Квантово-химические расчёты, в результате которых была определена взаимосвязь между электронным строением [Zn₂L₂](C₆₀)_n и фотофизическими характеристиками данных супрамолекулярных комплексов, значительно дополнили результаты исследований.

Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов ароматическими нитросоединениями в триплетном состоянии

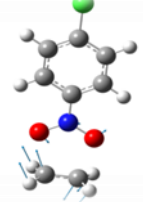
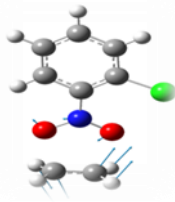
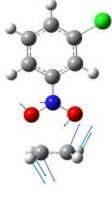
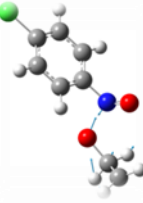
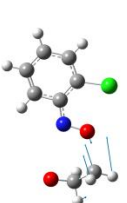
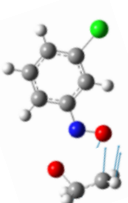
Минасян Ю.В., Гримова И.Т., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: yramb@rambler.ru

Выполнено моделирование реакций взаимодействия ароматических нитросоединений: *p*-ClNO₂Ph, *m*-ClNO₂Ph и *o*-ClNO₂Ph в триплетном состоянии с этиленом. Определены энергии активаций исследованных реакций. Установлено, что минимальная энергия активации для *ortho*-соединения, максимальная для *para*-соединения. Рассчитаны геометрии переходных состояний, которые охарактеризованы наличием одной мнимой частоты. Истинность переходных состояний подтверждена методом IRC. Выводы о механизме протекания реакции основаны на распределении спиновой плотности в переходном состоянии, в исходных реагентах и в продуктах реакции.

Табл.1. Энергии активации исследуемых реакций.

C ₂ H ₄ + <i>p</i> -PhClNO ₂		C ₂ H ₄ + <i>o</i> -ClPhNO ₂		C ₂ H ₄ + <i>m</i> -PhClNO ₂	
Реакция №1		Реакция №1		Реакция №1	
T ₁	17.57	T ₁	3.77	T ₁	9.38
Реакция №2		Реакция №2		Реакция №2	
T ₂	36.40	T ₂	55.22	T ₂	49.54

Табл.2. Геометрии переходных состояний исследуемых реакций.

		
Переходное состояние со значением мнимой частоты 202.68 см ⁻¹ (T ₁)	Переходное состояние со значением мнимой частоты 194.22 см ⁻¹ (T ₁)	Переходное состояние со значением мнимой частоты 195.78 см ⁻¹ (T ₁)
		
Переходное состояние со значением мнимой частоты 209.29 см ⁻¹ (T ₁)	Переходное состояние со значением мнимой частоты 354.48 см ⁻¹ (T ₁)	Переходное состояние со значением мнимой частоты 122.45 см ⁻¹ (T ₁)

Особенности электронного строения комплексов металлов на основе миндальной кислоты

Москвитина О.А.¹, Рычагова Е.А.², Каткова М.А.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: moskvitinaolga17@gmail.com

Миндальная кислота является одним из важнейших представителей α -гидрокислот. Эти соединения называют пребиотическими молекулами строительных блоков многих биологических объектов. В последние годы особое внимание уделяется координационным соединениям миндальной кислоты с биологически значимыми элементами, такими как Na(I), K(I), Mg(I), Ca(II), Zn(II), Cu(II). Манделат-анион (Man) может координироваться с ионами металлов различными способами благодаря наличию атомов кислорода карбоксильной и гидроксильной групп. Для выяснения роли природы металла и типа координации аниона в формировании структуры и свойств комплексов необходим сравнительный анализ взаимодействий металл-лиганд и распределения электронной плотности (ЭП) в молекулах.

Для исследования энергетических параметров и электронного строения манделатных комплексов с различной координацией лиганда использовали методы молекулярного моделирования и вычислительной квантовой химии.

В рамках DFT оптимизированы структуры и рассчитаны частоты нормальных колебаний комплексов с щелочными и щелочноземельными металлами, а также с Zn(II) и Cu(II) в газовой фазе и в растворе. Проведен анализ топологии ЭП на основе квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [1].

Обнаружено, что для индивидуальных комплексов (Man)_nM (M = Li, Na; n = 1) при разной координации Man энергия может различаться на 11–25 ккал/моль. В случае M = Mg, n = 2 различия в энергиях заметно меньше. Показано, что природа металла и способ координации Man определяют характер перераспределения ЭП в лиганде. Получены количественные характеристики, описывающие топологию ЭП и взаимодействия металл-лиганд в исследуемых комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00356).

Список литературы

[1] a) Bader R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990; b) Cortes-Guzman F., R. F. W. Bader R. F. W., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 633.

Влияние направления вектора напряженности постоянного электрического поля на изменение эмиссионных свойств углеродных нанотрубок

Томилини О.В.¹, Родионова Е.В.¹, Матросова Е.Е.¹, Родин Е.А.^{1,2}, Князев А.В.², Карпунина В.А.¹

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: evg_rodin54@gmail.com

Исследовано влияние направления вектора напряженности постоянного электрического поля на изменение энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в ультракоротких углеродных нанотрубках (n,0), где n=5,6,7 и (n,n), где n=3,4 [1]. Протяженность модельных УНТ составила 6 циклических транс- и цис-углеродных цепочек, образующих цилиндрический углеродный остов. Висячие связи атомов углерода в нанотрубках насыщались атомами водорода. Моделирование электронной структуры проводилось в постоянном электрическом поле напряженностью $E=0,0-2,1$ В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Вектор E был направлен под углом Θ относительно оси нанотрубки. Угол Θ изменялся от 0° (вектор напряженности поля параллелен оси УНТ) до 90° (вектор напряженности перпендикулярен оси УНТ) с шагом 15° (рис. 1). Расчет электронной структуры модельных УНТ проводился методом Хартри-Фока в базисе 3-21G пакета прикладных программ FireFly.

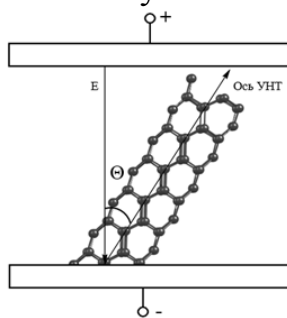


Рис. 1. Направление вектора напряженности постоянного электрического поля E относительно оси углеродной нанотрубки.

Отклонение вектора напряженности поля от оси нанотрубки приводит к увеличению напряженности поля, необходимого для генерации полевой эмиссии электронов. Энергия эмиссионных орбиталей, образующихся в результате нового типа сопряжения р-электронов [1] в цилиндрических сопряженных системах, в углеродных нанотрубках (n,0) менее чувствительны к направлению вектора напряженности электрического поля по сравнению с УНТ (n,n). Влияние направления вектора напряженности электрического поля на эмиссионные характеристики УНТ в зависимости от диаметра наноструктуры не значительно.

Список литературы

[1] Tomilin O.V., et al. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1242-1247.

Молекулярно-динамическое исследование влияния внешнего электрического поля на диффузию ионов кислорода в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия

Рожков А.В., Игнатов С.К., Сулейманов Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: alexeyrozhkov2011@yandex.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – один из перспективных видов источников энергии, обладающий рядом важных преимуществ [1]. В качестве твердого электролита в ТОТЭ активно применяется оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), обладающий высокой ионной проводимостью. Однако, недостатком таких ТОТЭ является высокая рабочая температура 700–1000°C. Влияние состава и температуры на диффузию ионов кислорода в YSZ подробно исследовалось [1], но еще один важный фактор – внешнее электрическое поле – полностью игнорировался в предыдущих работах. В настоящей работе методом классической молекулярной динамики исследовано влияние структуры, температуры, а также внешнего электрического поля на диффузию ионов кислорода в YSZ. Модельной системой являлась кубическая ячейка ZrO_2 с трехмерными периодическими условиями, содержащая от 30 до 136 ионов Y^{3+} и соответствующее количество кислородных вакансий. Моделирование проводилось в программе LAMMPS, межмолекулярное взаимодействие описывалось суммой потенциала Бакингема и кулоновского потенциала. Длительность МД моделирования составляла до 2 нс. Установлено, что в температурном интервале 873-1273 К, наибольшей ионной проводимостью обладает кристалл с 3% мольной долей оксида иттрия, что согласуется с экспериментом [2]. Энергия активации диффузии ионов O^{2-} растет с увеличением содержания Y_2O_3 , с 0.45 эВ при 4.6 мол.% до 0.61 эВ при 15.7 мол.%, что согласуется с данными, полученными другими теоретическими методами (0.2-0.9 эВ). Показано, что наложение электрического поля вынуждает ионы O^{2-} диффундировать против направления вектора напряженности, что приводит к значительному увеличению среднеквадратичного смещения ионов относительно начального положения, и, вследствие этого, увеличению коэффициента диффузии с $1.7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ при отсутствии поля до $5.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ при напряженности поля 0.02 В/Å. Таким образом, для слоя диэлектрика толщиной в 1 мм наложенное поле 200 кВ может быть эквивалентно повышению температуры на 250 К. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-43-520012, №20-03-00282).

Список литературы

- [1] Zhou X.-D., Singhal S.C. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, 2009, P. 1-16
[2] Weller M. et al. // *Solid State Ionics*, 2004, V. 175, P. 409-413

Зарядово-транспортное моделирование в биомиметических олигомерах для создания нейроморфных органических материалов

Савинцева Л.А.¹, Игнатов С.К.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: savintsevaliana@yandex.ru

Искусственные нейронные сети (ИНС) представляют собой математические модели, вдохновленные биологическими сетями нейронов, образующих мозг животных. Возникает вопрос о возможности создания материала, в котором зарядовый транспорт (аналогичный, например, передаче электрона по разветвленной биополимерной цепи белков в процессе фотосинтеза в живых системах) будет воспроизводить поведение природной или искусственной нейронной сети. Такой материал будет обладать наиболее эффективной структурой для реализации алгоритмов ИНС.

Для функционирования ИНС молекулы материала должны обладать: высокой способностью к межмолекулярной передаче заряда; функцией «суммирования» сигнала от разных источников; возможностью адаптировать положения межмолекулярных контактов так, чтобы реагировать на наиболее важные сигналы. Поскольку в природе известны молекулы, характеризующиеся способностью к электронному переносу, было бы разумно попробовать сконструировать такой материал на основе биомиметических фрагментов, т.е. фрагментов, напоминающих природные молекулы.

Целью настоящей работы является поиск материалов, способных к проявлению нейроморфных свойств. В качестве объектов мы рассматриваем известные органические полупроводники, относящихся к классу дициановинилолиготиофенов, а также ряд биомиметических структур, являющихся производными порфиринов и хинонов – компонентов цепи переноса электронов. В работе проводится моделирование переноса заряда в аморфных материалах, состоящих из олигомеров на основе указанных молекул.

Квантовохимический расчет геометрической и электронной структуры изолированных молекул олигомерных звеньев конструируемого материала проводился методом DFT B3LYP/6-31G(d,p). Молекулярно-динамический расчет упаковки олигомерного материала, построенного из этих звеньев, осуществлялся в программе GROMACS на основе силового поля OPLS-AA, дополнительно параметризованного квантовохимически. Расчет параметров электронного переноса в олигомерном материале проводился в рамках модели ZINDO в программе VOTCA-CTP.

Определены структуры, которые могут являться наиболее перспективными с точки зрения переноса заряда. Смоделированы системы из 1000 молекул, для которых вычислены парные элементы связи, скорости переноса и подвижности носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-43-520012 и 20-03-00282)

Электронные и эмиссионные свойства нанокольца состава $C_x(BN)_y$

Томилин О.Б.¹, Родионова Е.В.¹, Родин Е.А.^{1,2}, Князев А.В.², Мякишев А.Ю.¹,
Солдатова В.И.¹

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
Саранск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: vichka.leonteva.1997@mail.ru

В настоящее время углеродные нанокольца (УНК) являются перспективными объектами в наноиндустрии, поскольку, существующие методы синтеза позволяют получать УНК с заранее заданными параметрами.

Настоящая работа посвящена исследованию эмиссионных свойств нанокольца состава $C_x(BN)_y$. Модельные структуры нанокольца $C_x(BN)_y$ были получены из УНТ путем замещения связей С-С, расположенных вдоль центральной оси нанокольца на связь В-Н. Таким образом, нанокольца $C_x(BN)_y$ являются изоэлектронными углеродным нанокольцам. Висячие связи атомов углерода в нанокольцах насыщались атомами водорода. Диаметр нанокольца соответствовал диаметру нанотрубок с индексами хиральности (n,0), где n=6-12. Моделирование электронной структуры проводилось в постоянном электрическом поле напряженностью $E=0,0-2,1$ В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Расчет электронной структуры нанокольца проводился методом DFT-B3LYP в базе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly.

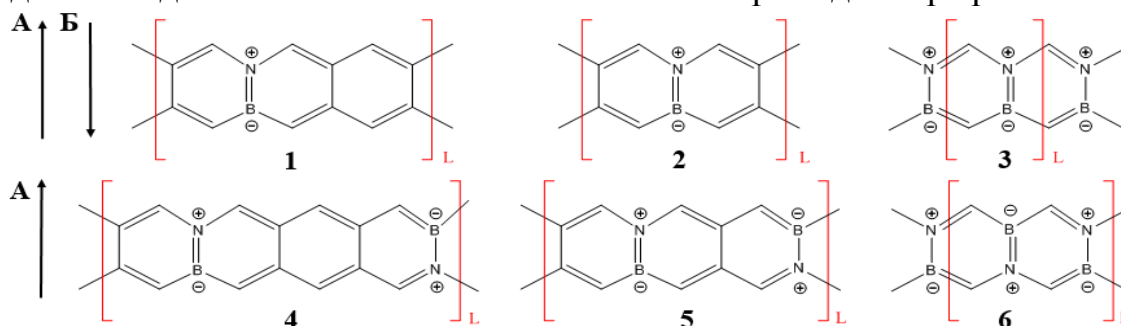


Рис. 1. Развертки рассмотренных нанокольца и направление вектора напряженности постоянного электрического поля (А, Б).

Эмиссионные свойства нанокольца рассматривались в контексте существования в энергетическом спектре рассмотренных наноструктур эмиссионных орбиталей (ЭМО) [1]. Сравнивая электронные и эмиссионные свойства нанокольца $C_x(BN)_y$ и УНК [2], можно отметить: 1) Эмиссионные свойства нанокольца $C_x(BN)_y$ превосходят свойства УНК схожего диаметра; 2) Эмиссионные свойства нанокольца $C_x(BN)_y$ зависят от направления вектора напряженности электрического поля; 3) Эмиссионные свойства как нанокольца $C_x(BN)_y$ так и УНК ухудшаются с ростом их диаметра.

Список литературы

- [1] Tomilin O.B., et al. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1242-1247.
[2] Tomilin O.B., et al. // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 129-134.

Нейросетевой потенциал для предсказания структуры и свойств наночастиц с использованием глубокого обучения

Стешин И.С., Авдошин А.А., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ilya.steshin@icloud.com

Наночастицы (НЧ) металлов являются катализаторами многих важных химических процессов, в т.ч., высокоселективного органического синтеза, утилизации выхлопных газов, производства возобновляемого топлива. При малой нуклеарности ($n < 150$) свойства НЧ исключительно сильно зависят от их структуры и формы. Это является серьезной проблемой для теоретического предсказания структуры, физико-химических свойств и реакционной способности НЧ, в т.ч. энергии различных изомеров, их адсорбционной способности по отношению к молекулам-реагентам, способности поверхностных атомов реагировать с адсорбированными молекулами. Современные методы квантовой химии в данном диапазоне нуклеарности характеризуются большими вычислительными затратами, а существующие классические эмпирические парные и металлические потенциалы (Леннарда-Джонса, Гупты, Саттона-Чена, ЕАМ и др.) не способны точно воспроизвести структуру глобальных минимумов НЧ и энергетическое распределение их локальных минимумов. В настоящей работе для предсказания структуры и энергетики металлических НЧ предлагается использовать нейросетевой потенциал, т.е. зависимость энергии от структуры, предсказываемую нейросетью с глубоким обучением. Глубокое обучение – раздел машинного обучения, основанный на использовании последовательных слоев нейронов все более значимых представлений. В машинном обучении система обучается, а не программируется явно, что позволяет получить общие правила для оценки физических свойств структур. Задача глубокого обучения подобрать значения весов в каждом слое, которое позволит получить представление входных данных, приближающее нас к точному описанию потенциала взаимодействия атомов. В настоящей работе для создания нейросетевого потенциала используется программа, написанная на языке Python v.3.6 с использованием библиотек *Keras* и *TensorFlow*. Входными данными являются функции симметрии, предложенные ранее [Behler J. *JCP*, 2011, **134**, 074106], которые позволяют описать положение каждого атома функциями, независимыми от системы координат. В докладе обсуждаются результаты предсказания структуры глобальных и локальных минимумов НЧ на основе магния и платины, в т.ч. энергии их глобальных минимумов и энергетическое распределение изомеров. Результаты, полученные на основе нейропотенциала, сравниваются с известными экспериментальными данными и результатами прямой оптимизации тестовых систем методами DFT.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 20-03-00282, 18-43-520012).

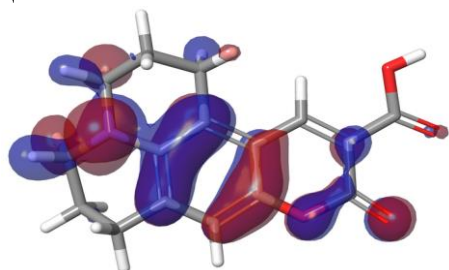
DFT расчёт энергии НОМО и LUMO молекулы красителя Coumarin 343

Торопыгина К.О.

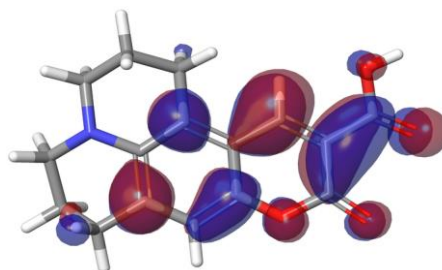
Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: kseniya.toropygina@gmail.com

На примере молекулы Coumarin 343 рассмотрено влияние типа функционала на результаты DFT расчета энергии НОМО и LUMO кумариновых красителей, применяемых в различных фотоэлектрических устройствах, в том числе лазерах. Показано, что лучшие результаты дают meta-NGA функционалы MN12-L и MN15-L [1] (табл.1), что может быть использовано при разработке новых красителей с заданными характеристиками. Наибольшую ошибку расчёта дают гибридные функционалы любого типа.



НОМО (MN15-L)



LUMO (MN15-L)

Таблица 1. Результаты DFT расчёта в базе 6-31G**+

Функционал	Тип функционала	НОМО, eV	LUMO, eV	НОМО-LUMO gap, eV
Экспериментальные данные [2]				
BLYP	GGA	-4,54	-2,99	1,55
BP86	GGA	-4,77	-3,21	1,56
B3LYP	hybrid GGA	-5,42	-2,52	2,90
PBE0	hybrid GGA	-5,59	-2,43	3,16
M06	hybrid meta-GGA	-5,76	-2,34	3,42
M06-2x	hybrid meta-GGA	-6,71	-1,60	5,11
MN15	hybrid meta-NGA	-6,26	-1,83	4,43
M06-L	meta-GGA	-4,76	-2,91	1,85
M11-L	meta-GGA	-5,28	-3,22	2,06
MN12-L	meta-NGA	-5,00	-2,86	2,14
MN15-L	meta-NGA	-5,10	-2,93	2,17
M11	range separated hybrid	-7,76	-0,61	7,15
ω B97X-D	range separated hybrid	-7,26	-0,64	6,62
CAM-B3LYP	range separated hybrid	-6,75	-1,33	5,42

Список литературы

[1] <https://comp.chem.umn.edu/info/DFT.htm> Density Functionals from the Truhlar Group

[2] Sánchez-de-Armas R., San Miguel M.Á., Oviedo J., Sanz J. F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V.14. No 1. P. 225–233. doi:10.1039/c1cp22058f

Нейтральные гексамеры воды в газовой фазе

Широкова Е. А., Разуваев А. Г., Игнатов С. К.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ekashirokova@gmail.ru

Кластеры воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, повсеместно содержащиеся в земной атмосфере, вносят существенный вклад в формирование и изменение климата. Оценка их концентраций осложняется структурным многообразием кластеров, которое обусловлено двумя видами изомерии: 1) изомерия кислородного «скелета» — структуры, образованной атомами кислорода, 2) ориентационная изомерия.

В данной работе с целью оценить влияние ориентационной изомерии кластеров воды на их термодинамические функции и газофазные концентрации методами DFT (B3LYP/6-311++G(2d,2p)), G4, DFTB, W1BD и MB-pol изучаются структурные и термодинамические параметры всех возможных ориентационных изомеров конформаций *book* (96 кластеров), *cage* (27 кластеров) и *prism* (10 кластеров) гексамера воды $(\text{H}_2\text{O})_6$.

Для всех рассматриваемых 133 кластеров была оптимизирована геометрия, рассчитаны колебательные частоты, термодинамические функции (полная энергия, полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний, полная энергия с термическими поправками до стандартных внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса) и константа равновесия реакции $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_6$, а также рассчитаны газофазные концентрации при $T = 298,15$ К и давлении водяного пара 3200 Па. Дополнительно анализировались геометрия оптимизированных структур (см. Рис.) и их энергетическое распределение.

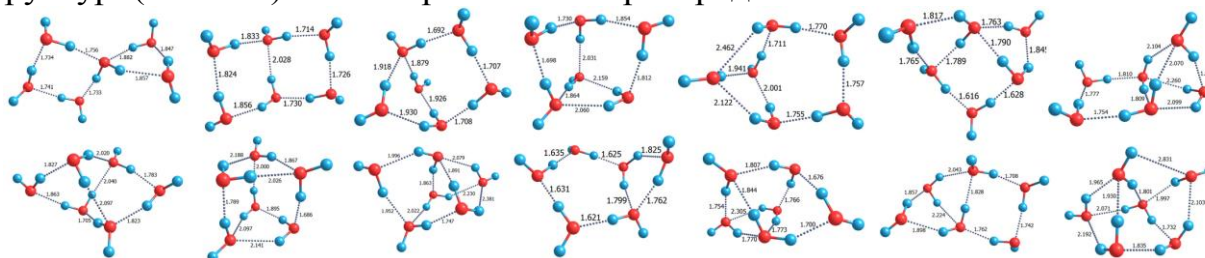


Рис. Типы кислородных «скелетов», полученные при оптимизации исходных структур

Показано, что существование большого числа изомерных структур вносит существенный вклад в газофазную концентрацию кластеров. Стандартный подход, при котором концентрация рассчитывается только для наиболее энергетически выгодной структуры, приводит к занижению концентрации на 1–2 порядка. Концентрации всех рассмотренных структур в насыщенном водяном паре при $T = 298,15$ К оцениваются как $1,61 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ (G4) и $8,17 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ (DFT). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области (проект № 18-43-520012) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00282).

СЕКЦИЯ 5

Физическая химия

New polyfluorene copolymers containing 3,6- or 2,7-carbazole derivatives in chains, and their conformation, and self-organization in chloroform solutions

Simonova M.A., Nikulin V.Ya., Nosova G.I., Zhukova E.V. Yakimansky A.V.
Filippov A.P.

*Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia*

E-mail: mariasimonova983@mail.ru

The aim of present work is (i) to investigate physical properties of new copolyfluorenes CPFs containing 2.5 and 10 mol.% p- and m-Cz units in the backbone; (ii) to introduce of alkyl (2-ethylhexyl) and aromatic substituents (carbazole, triphenylamine and diphenyloxadiazole) through mentioned monomeric fragments into the side chains of the CPF; (iii) to analyze structure, conformation and aggregation in chloroform solutions for all synthesized polymers, namely, PF8-co-2,7-Cz (CP1-CP8) and PF8-co-3,6-Cz (CP9-CP15);

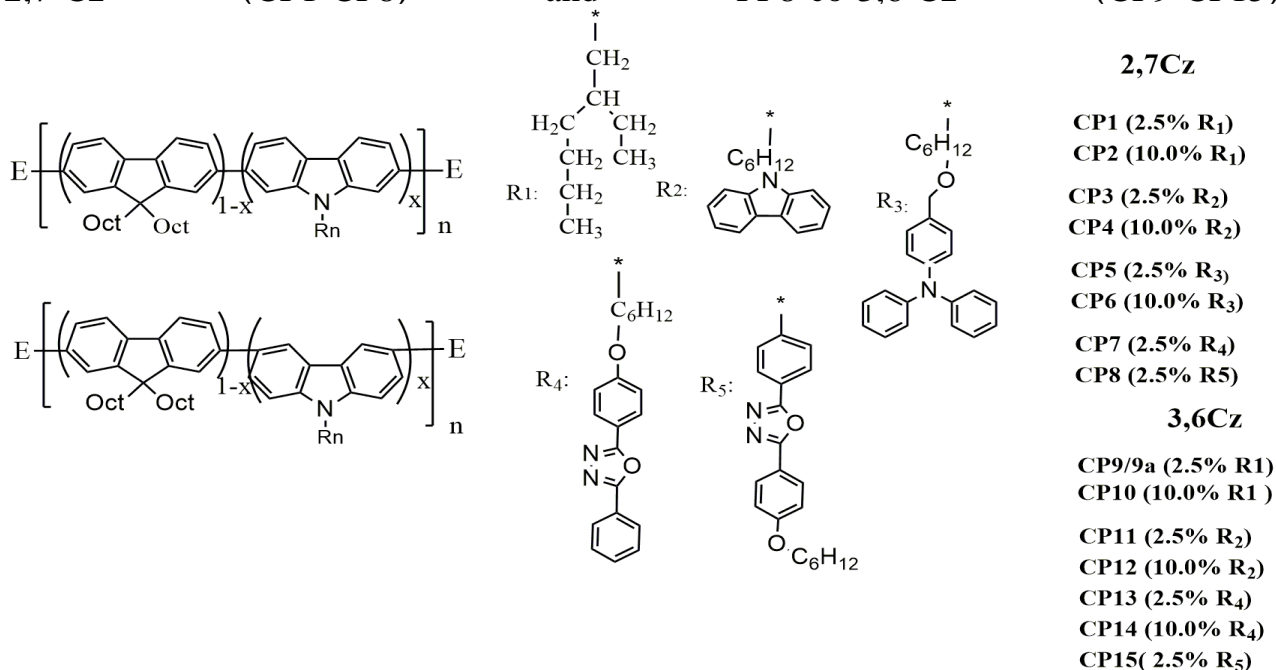


Figure 1. Structure of copolyfluorenes.

The increase of mole fraction of para- and meta-carbazole units in macromolecules in polyfluorene ethylhexyl derivatives up to 10% positively correlated with the formation of aggregates in chloroform solutions. The increase of content of para- and meta-carbazole units in macromolecules in other structures, except ethylhexyl derivatives, up to 10% had no effect on the formation of aggregates in chloroform solutions. Analysis of the behavior of the synthesized samples allows us to conclude that the obtained copolymers have an heightened equilibrium rigidity of molecules with a Kuhn segment length $A = (10 - 15)$ nm. The A value decreases with the grafting of units into the meta-position of the molecule.

Complexation equilibria of silver (I) with thiosemicarbazide in aqueous solution

Samadov A.S.¹, Stepnova A.F.¹, Faizullozoda E.F.², Kuzin A.V.¹

¹Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

²Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan

E-mail: s.s.rasul@mail.ru

The equilibrium of complexation of silver (I) with thiosemicarbazide (NH₂NH-(C=S)-NH₂, Tsc) in an aqueous solution in the concentration range of Ag⁺ ions (1–10)·10⁻⁵ mol / l and thiosemicarbazide (1–10)·10⁻³ mol / l was studied by potentiometric method with a silver electrode. In this system, thiosemicarbazide complexes of silver (I) are formed in accordance with the equation:



The dependence of E on (-lg [Tsc]) ([Tsc] – is the equilibrium concentration of thiosemicarbazide) is shown in Fig. 1.

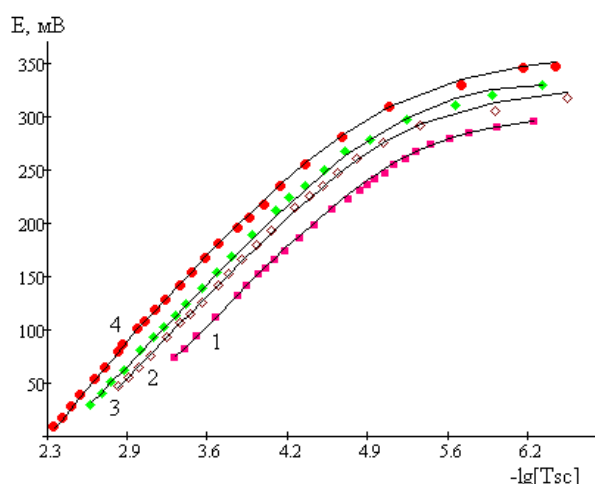


Fig. 1. Dependences of the potential of the silver electrode (E) on $-\lg [\text{Tsc}]$ for C_{Ag^+} : 1– $1 \cdot 10^{-5}$; 2– $2 \cdot 10^{-5}$; 3– $3 \cdot 10^{-5}$; 4– $4 \cdot 10^{-4}$ mol / L, points — experimental data, lines — calculation, $I = 0.11$ M ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$).

Calculations based on experimental data in the region $C_{\text{Tsc}} \gg C_{\text{Ag}}$, where it can be assumed that $[\text{Tsc}] \approx C_{\text{Tsc}}$, did not show significant excess of the derivatives $(dE/d \lg C_{\text{Tsc}})_{C_{\text{Ag}}}$ in comparison with the theoretical value (118 mV / log. units), which indicates about a small contribution to the material balance of a system of forms with a Tsc/Ag⁺ ratio above 2. Data processing was performed using nonlinear least squares method. The stability constants of the complexes have the following values: $\log \beta_1 = 5.58 \pm 0.02$, $\log \beta_2 = 10.37 \pm 0.06$, and $\log \beta_3^*) = (12.70 \pm 0.10)$.

The Ag (Tsc)₃⁺ form makes a small contribution to the material balance of the system and is formed at a higher concentration of thiosemicarbazide (Tsc).

References

[1] Samadov A.S., Mironov I.V., Gorichev I.G., Stepnova A.F. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65.No. 7.P. 995-999.

**Исследование влияния условий синтеза на морфологию частиц
алюмосиликатов группы каолинита**

Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург,
Россия*

E-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Гидроалюмосиликаты группы каолинита обладают рядом уникальных свойств, в связи с чем широко применяются в качестве носителей для доставки лекарств, адсорбентов, наполнителей, катализаторов, и т. д. Однако сложность контроля химического состава, размера частиц и пористо-текстурных характеристик природных силикатов, колеблющихся в зависимости от месторождения, ограничивает их применение, например в медицине и катализе. В связи с этим, представляет как научный, так и практический интерес использование синтетических алюмосиликатов, полученных методом гидротермального синтеза, с контролируемыми характеристиками.

В представляемой работе исследовалась зависимость морфологии алюмосиликатов подгруппы каолинита от условий синтеза (продолжительность синтеза, pH среды), сорбционная способность и пористо-текстурных характеристики. Исходными прекурсорами для последующей гидротермальной обработки служили высушенные гели соответствующих составов. Термообработка осуществлялась в печах сопротивления при температуре от 200 до 400°C в течение 3 – 12 суток. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследование сорбционной способности полученных алюмосиликатов проводилось по отношению к органическим молекулам (на примере метиленового голубого).

В результате проведения экспериментов была установлена определенная зависимость получаемой морфологии от условий среды синтеза. Варьирование условий при гидротермальной обработке позволило получить слоистые структуры губчатого типа, а также частицы со сферической морфологией, о чем свидетельствуют результаты сканирующей электронной микроскопии (рис.1). Данные материалы характеризуются высоким значением удельной поверхности. Также полученные образцы имеют высокую сорбционную ёмкость по отношению к красителю метиленовому голубому.

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о значительном потенциале этих морфологий для дальнейшего использования в качестве новых высокоэффективных сорбентов для решения задач экологии и медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-33-90089).

Изучение физико-химических свойств гевеина

Амосов А.А., Князев А.В., Шипилова А.С., Князева С.С., Шушунов А.Н.,
Гусарова Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: amosovaleksey@mail.ru*

Гевеин - это короткоцепочечный пептид, состоящий из 43 аминокислотных остатков и являющийся основным компонентом вакуолярной фракции каучукового латекса *Hevea Brasiliensis*. Он относится к антимикробным пептидам (АМП) и является частью врожденного иммунитета. Пептид проявляет фунгицидную активность в отношении широкого круга патогенов: *Botrytis cinerea*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium oxysporum*, *Phycomyces blakesleeanus*, *Pyrenophora tritici-repentis*, *Pyricularia oryzae*, *Septoria nodorum*, *Trichoderma*. Эти свойства связаны с наличием в структуре пептида хитин-связывающего сайта, обеспечивающего взаимодействие пептида с клеточной стенкой грибов, что приводит к их лизису. АМП в настоящее время представляют интерес в двух сферах деятельности. Во-первых, как антибиотики нового поколения. В отличие от классических антибиотиков, они действуют на довольно консервативные части микроорганизмов, что сводит к минимуму вероятность появления резистентности к пептидам такого рода. А во-вторых, АМП используются для создания трансгенных растений с повышенной устойчивостью к патогенным микроорганизмам. Для развития столь перспективного направления и более полного понимания действия АМП и возможностей их использования необходимы фундаментальные знания. В настоящей работе впервые измерена температурная зависимость теплоемкости для гевеина в диапазоне температур от 5 до 344 К с использованием прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии. Исходя из экспериментальных данных, термодинамические функции гевеина, а именно теплоемкость, энтальпия нагревания $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, абсолютная энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса нагревания $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ были оценены из экспериментальных значений для диапазона от $T \rightarrow 0$ К до 344 К. Низкотемпературная порошковая рентгенография использовалась для определения типа фазового перехода при 222,8 К и коэффициентов теплового расширения. Также с помощью инфракрасной спектроскопии было проведено исследование колебаний и проанализирована вторичная структура пептида. Спектроскопия комбинационного рассеяния выявила автолюминесценцию гевеина. Получен спектр люминесценции. Результаты рамановской спектроскопии также указывают на структурные изменения в низкотемпературной области около 225 К, что подтверждает наличие фазового перехода, исследованного методом низкотемпературной порошковой рентгенографии.

Паровая конверсия этанола в водород на бинарных Ni-Ce-O катализаторах

Д.В.Ахмедова, В.Л.Багиев

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Баку, Азербайджан*

E-mail: daxmedzade@bk.ru

Известно, что одним из перспективных методов получения водорода является реакция паровой конверсии этанола. В настоящей работе изучена реакция паровой конверсии этанола на смешанных никель церий оксидных катализаторах. Никель-цериевые оксидные катализаторы были приготовлены совместным осаждением водных растворов нитратов никеля и церия. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 300-700°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с размером зерен 1.0–2.0 мм и изучали его активность в реакции паровой конверсии этанола. Исследования реакции паровой конверсии этанола в водород на синтезированных катализаторах показали, что основными продуктами реакции являются водород и диоксид углерода. Ацетальдегид, этилацетат, окись углерода и метан также образуются в качестве побочных продуктов. Ацетальдегид и этилацетат в основном образуются при относительно низких температурах. Результаты исследования реакции паровой конверсии этанола на катализаторе Ni-Ce = 1-9 показали, что превращение этанола начинается при 200°C. При этой температуре получается небольшое количество ацетальдегида (6,0%). Последующее повышение температуры приводит к образованию и других продуктов реакции. Установлено, что конверсия этанола резко возрастает с повышением температуры и достигает почти 90% при 500°C, а последующее повышение температуры практически не влияет на конверсию этанола и в продуктах реакции содержатся только водород, метан и монооксид углерода. Также найдено, что максимальный выход водорода наблюдается при температуре 600°C и достигает 76,5%. Проведенные исследования показали, что на активность оксидных Ni-Ce-O катализаторов в реакции паровой конверсии этанола также влияет атомное отношение никеля и церия. Так по мере увеличения количества оксида никеля в катализаторе выход водорода постепенно повышается достигая максимума в 82,3% на катализаторе Ni-Ce=5-5. Также установлено, что по мере увеличения количества оксида никеля в составе катализатора выход метана проходит через минимум на катализаторе Ni-Ce=5-5, тогда как выход монооксида углерода увеличивается и достигает 31% на образце Ni-Ce=9-1.

Таким образом можно сказать, что бинарные катализаторы на основе оксида никеля и церия обладают высокой активностью в реакции паровозного превращения этанола в водород. На катализаторах, богатых никелем, конверсия этанола достигает 100% и на этих образцах практически не наблюдается образования ацетальдегида и этилацетата.

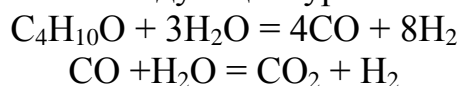
О реакции паровой конверсии n-бутилового спирта в водород

Дж.Р.Ахмедова, В.Л.Багиев

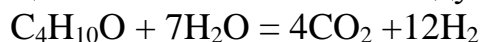
*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Баку, Азербайджан*

E-mail: ahmadljamilya@gmail.com

В последнее время большое внимание ученых привлекает реакция получения водорода паровой конверсией возобновляемых источников сырья, таких как биоэтанол, глицерин и др. В сравнении с другими низкомолекулярными спиртами (метанол, этанол пропанол) n-бутанол обладает рядом преимуществ, такие как более высокое содержание водорода (13,51 мас.%), более низкое давление насыщенного пара и большая нейтральность к воде. В связи с этим с целью выявления возможности использования бутилового спирта в качестве исходного сырья нами проведен термодинамический расчет реакции паровой конверсии n-бутанола в водород. Реакция паровой конверсии бутилового спирта, согласно периодической литературе, протекает согласно следующим уравнениям:



В суммарном виде реакцию можно записать в следующем виде:



Предварительные исследования реакции паровой конверсии бутанола показали, что помимо основной реакции также протекают реакции дегидратации и дегидрирования. Поэтому нами был проведен термодинамический расчет и этих побочных реакций. Расчеты показали, что реакция паровой конверсии бутанола эндотермическая и изменение энтальпии реакции равно 393060 Дж., а так как реакция идет с увеличением числа молей то увеличение давления приводит к смещению реакции влево.

Расчет изменения изобары химической реакции нами проводилось согласно уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c' M_{-2})$$

Рассчитанные значения энергии Гиббса для изученных реакций приведены ниже в таблице 1. Как видно из таблицы значения энергии Гиббса начиная уже с 300С имеют большую величину что указывает на хорошую возможность протекания реакции получения водорода. В то же время энергии Гиббса для реакций получения бутилового альдегида и n-бутилена незначительные отрицательные величины.

Таблица 1. Рассчитанные значения энергий Гиббса для различных реакций

Реакции превращения бутилового спирта в:	Энергия Гиббса, ΔG, кдж.						
	400	500	600	700	800	900	1000
водород	96,07	16,61	-65,28	-148,91	-233,77	-319,53	-405,94
Бутиловый альдегид	4,88	-2,50	-9,49	-16,05	-22,18	-27,88	-33,48
Н-бутилен	-20,17	-33,72	-47,37	-61,04	-74,68	-88,27	-101,83

Применение микро- и наночастиц меди в электрокаталитическом гидрировании органических соединений

Соболева Е.А.,¹ Висурханова Я.А.,^{1,2} Бейсенбекова М.Е.¹

¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

²Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: monika_99@list.ru

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитической активности микро- и наночастиц меди, синтезированных химическим восстановлением из хлорида меди (II) без и с полимерными стабилизаторами в водно-этанольной среде. В качестве стабилизаторов были использованы поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС), а в качестве восстановителей – гидразингидрат и боргидрид натрия. Электрокаталитическая активность микро- и наночастиц меди была изучена в процессах электрогидрирования ацетофенона (АФ), нитробензола (НБ), *n*-нитроанилина (*n*-НА) и циклогексанона (ЦГ). Эксперименты были выполнены в спиртово-водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30°C; катод – горизонтально расположенная медная пластина, анод – Pt-сетка. Для сравнения электрокаталитических свойств синтезированных частиц меди, эксперименты по электрокаталитическому гидрированию органических соединений были выполнены с применением наночастиц меди, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) и имеющих размеры ~50-100 нм. Согласно РФА, в составе частиц Cu(N₂H₄·H₂O) до гидрирования присутствуют кристаллические фазы Cu⁰ с пиками высокой интенсивности и оксида меди (I), это может быть следствием окисления частиц на воздухе. В составе частиц Cu(NaBH₄) в большем количестве содержится оксид меди Cu₂O и в меньшем – CuO и Cu. После применения частиц меди для активации катода в электрогидрировании органических соединений в их фазовых составах, в основном, присутствуют кристаллические фазы Cu и немного Cu₂O. Установлено, что в электрохимической системе происходит дополнительное восстановление катионов меди из её оксидов до Cu⁰. Размер медных частиц имеет диапазон 40-160 нм. Следует отметить, что степень окисления частиц меди и их размеры уменьшаются в образцах, синтезированных с ПВП и ПВС. Как показали выполненные исследования, электрогидрирование органических соединений ускоряется при использовании всех синтезированных частиц меди по сравнению с их электрохимическим восстановлением на неактивированном Cu-катоде. Электрокаталитическая активность частиц Cu(N₂H₄·H₂O) и Cu(NaBH₄) в электрогидрировании АФ и *n*-НА уменьшается в ряду: Cu > Cu+ПВП > Cu+ПВС. В электрогидрировании НБ немного большую активность проявили частицы Cu(NaBH₄), но наиболее высокие значения скорости гидрирования и конверсии НБ были получены при применении наночастиц Cu(ЭВП). Циклогексанон на Cu-катоде не восстанавливается, а при нанесении на него медных частиц наиболее высокую активность показали частицы меди Cu(NaBH₄), полученные с добавлением полимерного стабилизатора ПВП.

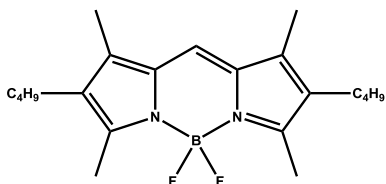
Исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования 2,6-бутилзамещенного BODIPY с сывороточными альбуминами

Бочаров П.С.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.², Антипа Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

E-mail: bochravl@gmail.com



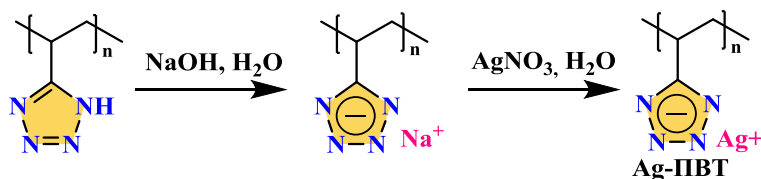
Флуоресцентные красители семейства BODIPY (бор(III)дипиррометенаты) обладают большой перспективностью и широким спектром применения, что связано с уникальностью их спектральных характеристик, а также высокой термической и кинетической стабильностью. Кроме того, благодаря достаточной гидрофобности красители данного класса могут взаимодействовать с различными биомолекулами в качестве флуоресцентных сенсоров и маркеров. Сывороточные альбумины являются основными транспортными белками крови, которые считаются подходящей моделью для различных *in vitro* исследований лиганд-белковых взаимодействий. Несмотря на структурное сходство бычьего сывороточного альбумина (BSA) с сывороточным альбумином человека (HSA) (сходство в 75 %), связывание лиганда в них может существенно отличаться. Таким образом, целью данной работы стало исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования 2,6-бутилзамещенного BODIPY с использованием спектральных методов и молекулярного докинга (системы BODIPY-BSA, BODIPY-HSA). Анализ результатов флуоресцентного титрования систем «SA-C₄H₉-BODIPY-C₄H₉-фосфатный буфер (PBS, pH=7.42), ДМСО (2,5 об. %)» в температурном диапазоне 298-308 К показал, что во всем температурном диапазоне увеличение концентрации альбумина приводит к разгоранию флуоресценции, однако, с увеличением температуры, степень разгорания уменьшается (при 298 К в случае HSA – разгорание в 25 раз, при 308К – в 15 раз), что может быть связано с увеличением лабильности комплекса белок – BODIPY. Результаты проведенного молекулярного докинга в AutoDock 4.2 показали эффективность образования супрамолекулярных комплексов с альбуминами преимущественно за счет специфических взаимодействий. Кроме того, стоит отметить, что теоретическое моделирование показало большую эффективность взаимодействия BODIPY с BSA, чем с HSA ($E_{bind} = 24,23$ кДж/моль и 21,55 кДж/моль, соответственно). Полученные в ходе молекулярного докинга результаты, а также результаты флуоресцентного титрования свидетельствуют о высокой перспективе использования 2,6-бутилзамещенного BODIPY в качестве флуоресцентного зонда гидрофобных областей сывороточных альбуминов крови, причем интенсивность отклика в случае HSA больше почти в 2 раза, что делает данное соединение еще более перспективным для дальнейшего применения в организме человека.

Синтез и термолиз серебро(І) поли-5-винилтетразолата

Вербило К.М.¹, Зураев А.В.^{1,2}¹Белорусский государственный университет, Минск²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск

E-mail: cyril.verbilo@gmail.com

Благодаря высоким энтальпиям образования, чувствительности к удару и трению, а также высокой доле азота в своем составе, полимерные полиазотистые гетероциклические соединения, а также их комплексы с переходными металлами, находят широкое применение в качестве компонентов твердых ракетных топлив, газогенерирующих и взрывчатых составов и др[1]. Кроме того, продукты термолиза поли-5-винилтетразолатов меди, палладия проявляют широкий спектр каталитической активности в реакциях кросс-сочетание по Сузуки-Мияура, окислительного сочетания терминальных ацетиленов, азид-алкинового [3+2] циклоприсоединения, что определяет актуальность исследования новых поли-5-винилтетразолатов переходных металлов[2,3]. Нами получен новый серебросодержащий макромолекулярный металлокомплекс (**Ag-ПВТ**), в виде белого порошка согласно ранее описанной нами методике синтеза поли-5-винилтетразолатов Cu(II) и Pd(II) [2,3] (рис. 1). Исследование полученного термолизата методами XRD и SEM позволило установить наличие в нем инкорпорированных в матрицу наночастиц серебра размером 8-10 нм. Анализ кривых, полученных методом ТГ-ДСК, позволил установить, что данный макромолекулярный металлокомплекс разлагается на воздухе в экзотермическом режиме начиная с температуры 342°C. Термическое разложение протекает в несколько стадий с суммарным экзоэффектом, равным 8000 Дж/г, что в 8-10 раз больше экзоэффекта разложения ранее полученных нами поли-5-винилтетразолатов Cu(II) и Pd(II).

Рис.1. Схема синтеза **Ag-ПВТ**.

Список литературы

- [1] Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. // Вестник БГУ. Серия 2. 2013. №. 1. С. 3-29. Vestnik BSU. Series 2, 1, 2013, 3.
- [2] Zuraev A.V., Grigoriev Y.V., Budevich V.A., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron Letters. 2018. Vol. 59. P. 1583 – 1586.
- [3] Zuraev A.V., Grigoriev Y.V., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2017. Vol. 643. P. 1215 – 1219.

**Жидкокристаллические и вязкоупругие свойства систем на основе к -
каррагинана**

Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: galeeva-alija@mail.ru

В настоящее время концепция адресной доставки лекарств является актуальной задачей. Эффективными системами транспорта представляются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), обладающие широкими концентрационными пределами инкапсулирования [1]. В данной работе получены ЛЖК на основе многофункционального биополимера к- каррагинана (Carr). Методом поляризационной оптической микроскопии изучены жидкокристаллические свойства и фазовое поведение систем Carr/H₂O. Найдены области формирования гелей и лиомезофаз. Обнаружено, что бинарные системы Carr/H₂O проявляют гексагональную мезофазу. Установлено, что при увеличении содержания к- каррагинана в мезофазе от 2,5 до 3,75 мас.% повышается температура фазового перехода с 55 до 58°C. Практически важной характеристикой является вязкость. Реологические свойства ЛЖК исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита. Для бинарных систем Carr/H₂O при увеличении концентрации к- каррагинана в мезофазе от 2,5 до 3,75 мас.% наблюдалось понижение значений вязкости. С целью установления характера и моделей течения ЛЖК систем, были построены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига. Для более точной интерпретации реологического поведения ЛЖК кривые течения были разделены на два участка: малые ($\dot{\gamma}=0,07 - 5,25 \text{ c}^{-1}$) и большие ($\dot{\gamma}=5,25 - 60 \text{ c}^{-1}$) скорости сдвига. Для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения лиомезофаз проводилось в рамках моделей Гершеля-Балкли и Кэссона. Было найдено, что наиболее высокие значения коэффициента корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров бинарных систем Carr/H₂O получены для модели Кэссона ($R^2=0,96$). Установлено, что в области малых и больших скоростей сдвига получаются разные значения коэффициентов реологического уравнения Кэссона, что говорит о сложном реологическом поведении лиомезофазы. Для систем Carr/H₂O отмечаются более высокие значения вязкости при малых скоростях сдвига, что связано с присутствием цилиндрических агрегатов больших размеров, чем при высоких скоростях сдвига.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Список литературы

[1] Селиванова Н. М., Вандюков А. Е., Губайдуллин А. Т., Галяметдинов Ю. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т.15. №4. С. 88-95.

Изучение физико-химических свойств азотистых оснований: пурина, теофиллина и теобромина

Голенкова О.А., Коровенкова О.О., Князев А.В., Шипилова А.С., Князева С.С.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: golenkova-2012@mail.ru*

Азотистые основания играют важную роль в составе нуклеиновых кислот. Именно последовательность азотистых оснований определяет уникальную структуру нуклеиновых кислот и смысл заложенной в них генетической информации. Однако вызывают интерес не только, участвующие в процессах живого организма азотистые основания, но и их производные, которые, к примеру, являются составной частью коферментов, витаминов, антибиотиков и других биологически активных веществ.

Многие биологически активные вещества обладают полиморфизмом, но часто нужными свойствами обладает лишь одна из нескольких полиморфных модификаций. Исходя из этого, становится необходимым знать пределы и условия существования различных модификаций БАВ. Высоко- и низкотемпературная рентгенография делает возможным качественно и количественно исследовать различные процессы в кристаллических веществах в широком температурном интервале путем анализа рентгенограмм. Используя данный метод, можно изучать фазовые превращения кристаллических веществ, полиморфизм, изоморфизм и другое, а также дает возможность оценить тепловое расширение исследуемого вещества вдоль различных кристаллографических направлений.

В настоящей работе изучены термические свойства и полиморфизм азотистых оснований, а именно: пурина, теофиллина и теобромина в широком интервале температур. Исходя из экспериментальных данных, была изучена температурная зависимость параметров элементарной ячейки пурина, теофиллина и теобромина методом низкотемпературной порошковой рентгенографии. Выяснено, что ни одно из исследуемых соединений в диапазоне температур от 150 до 450 К не проявляет полиморфизма.

Рассчитаны коэффициенты теплового расширения исследуемых соединений. Выяснено, что наибольшие тепловые деформации наблюдаются у теофиллина. Кроме того, построены двух- и трёхмерные фигуры коэффициентов теплового расширения исследуемых веществ.

Моделирование процессов диффузии органических растворителей в фотонные кристаллы из полимерных микросфер

Дворецкий В.А., Борисова А.С., Чохелия С.Д., Козлов А.А.

Российский технологический университет РТУ МИРЭА,

Москва, Россия

E-mail: vasya.dvoretsky@yandex.ru

Изучение батохромных сдвигов в фотонных кристаллах (ФК), состоящих из полистирольных микросфер размерами ~ 200 нм при введении в них паров органических растворителей, во многом связано с процессами диффузии этих веществ внутрь микросфер. Динамику этих процессов сложно наблюдать на частицах с таким малыми размерами. Для экспериментального изучения были выбраны модельные объекты в виде полистирольных микросфер размерами ~ 200 мкм. Наблюдение диффузии растворителей внутри микросфер осуществлялось по методике, описанной в [1]. Образование упорядоченных структур из таких микросфер в процессе набухания последних приводило к появлению пластических деформаций поверхности, и, как следствие, потере подвижности всей упорядоченной структуры, что делает невозможным ее использование в качестве детектора таких органических веществ. Важным параметром для селективного детектирования веществ, наносимых на ФК, являлось время полного набухания полимерных частиц при диффузии растворителя в полимерную микросферу (Рис.1).

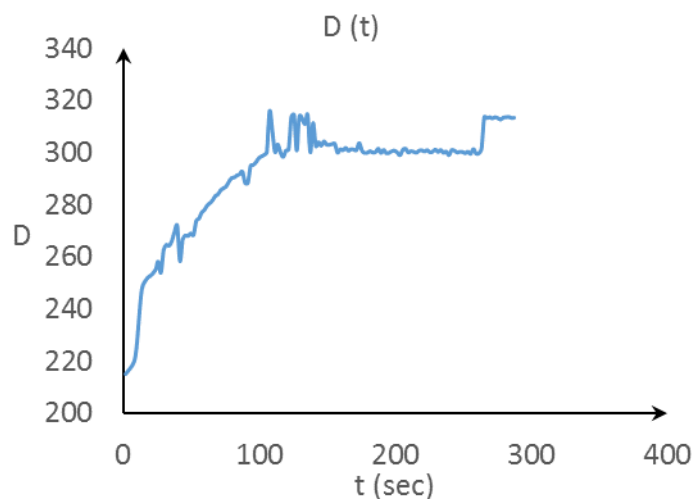


Рис.1 Диффузия органического растворителя в полистирольную микросферу диаметром ~ 200 мкм

Список литературы

- [1] A.A. Kozlov, S.D. Abdullaev, A.S. Aksenov, A.V. Ivanov, Yu.A. Semina// Journal of International Scientific Publications. 2018. V12. P. 64 – 71.

Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в стеклообразующей системе Ge-Ga-Se

Крайнов И.О.¹, Балужева К.В.², Плехович А.Д.², Кутьин А.М.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний
Новгород, Россия*

E-mail: kraynoff.i@yandex.ru

Актуальность изучения стеклообразующей системы Ge-Ga-Se определяется рядом физических свойств, а именно высоким показателем преломления, широким окном прозрачности, низкой энергией фононов, что позволяет изготавливать на их основе фотонные интегральные схемы, сенсоры, приборы, ночного, видения, системы для хранения и передачи информации и многие другие активные оптические устройства. В медицинских целях халькогенидные стекла применяются для создания зондов и другого диагностического оборудования. Управление процессом кристаллизации при высокотемпературной переработке шихты в стекло или стеклокерамический материал с заданными функциональными свойствами, характеризуется величиной термодинамического фактора, определяемого разностью химических потенциалов компонентов в кристалле и переохлажденном расплаве, и формирует очередность образования кристаллических фаз в зависимости от текущего состава системы. В связи с этим цель работы: методом минимизации энергии Гиббса определить температурные режимы синтеза и состав возможных кристаллических фаз в стеклообразующей системе Ge-Ga-Se, предсказать ее химические и физические свойства при термической обработке. Исследование кристаллизационной устойчивости высокочистых халькогенидных стекол Ge-Ga-Se было проведено с помощью программного комплекса Chemical Thermodynamics Calculator, реализующего метод минимизации энергии Гиббса. В расчетах использован банк данных (БД) ИВТАН ТЕРМО с его расширением на новые литературные экспериментальные данные, а так же расчетные и уточненные с помощью CALPHAD. Такой подход к разработке новых функциональных материалов, включающий накопление термодинамических свойств, как базовой информации для термодинамического прогноза при синтезе высокочистых многокомпонентных стекол с заданными характеристиками, позволит сократить сроки выполнения НИОКР и получения новых оптических материалов. Кроме того данная работа позволит в будущем спрогнозировать свойства достаточно актуальных сейчас халькогенидных тонких пленок (Thin Films), а также расширить накопленные сведения о трехкомпонентных стеклообразующих системах.

Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств бенз[b]флуорантена и бенз[k]флуорантена

Лелет М.И., Силякова Е.О.

*Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: maxlelet@gmail.com*

В условиях постоянного глобального нарастания промышленных мощностей мониторинг загрязняющих веществ в объектах окружающей среды давно стал насущной необходимостью, поскольку постоянно меняется не только качественный и количественный состав загрязнителей, но и неуклонно растет их число. К числу приоритетных загрязнителей относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). ПАУ опасны тем, что обладая трансформирующей активностью, они могут способствовать возникновению канцерогенных, тератогенных или мутагенных изменений в организмах. В зависимости от условий воздействия они могут вызвать мутагенез, тератогенез, ингибирование роста, ускорение старения, токсикогенез и нарушение работы иммунологических систем, что приводит к нарушению индивидуального развития и изменению генофонда в средне- и долгосрочной перспективах [1].

Настоящая работа частью проекта является продолжением научного проекта про экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств полициклических ароматических углеводородов. В результате выполнения работы методами прецизионной адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии были изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости двух представителей класса ПАУ: бенз[b]флуорантена и бенз[k]флуорантена, в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до 320 К. С использованием метода бомбовой калориметрии сгорания были определены их энтальпии сгорания. Был проведен комплексный термический анализ, а также выполнены квантовохимические расчеты. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных рассчитаны стандартные термодинамические функции образования этих соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00303).

Список литературы

[1] Pashin Y.V., Bakhitova L.M. Mutagenic and carcinogenic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons / Environ Health Perspect., 1979, 30, P. 185-189.

Композиты жидкого кристалла с наночастицами

Леонтьева М.Г.¹, Осипова В.В.¹, Галяметдинов Ю.Г.¹, Курилов А.Д.²,
Чаусов Д.Н.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

²*Московский государственный областной университет,
Мытищи, Московская область, Россия
E-mail: masha.leonteva98@mail.ru*

Композиционные материалы, содержащие квантовые точки, представляют особый интерес для использования в электронике, биологии и медицине, в качестве эффективных люминофоров с размерно-зависимой люминесценцией, перестраиваемой в пределах всего видимого диапазона [1]. Положение полосы люминесценции и порога поглощения можно плавно изменять путём варьирования размеров КТ. Сочетание жидких кристаллов, обладающих порядком и подвижностью на молекулярном и супрамолекулярном уровнях с уникальными свойствами наноматериалов позволяет создавать передовые функциональные материалы для электронных и оптико-электронных устройств новых поколений. В ходе выполнения работы были синтезированы квантовые точки CdSe, CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS путем коллоидного синтеза в водно-органических средах. Особенностью полученных гетероструктур является то, что в них полупроводниковое ядро CdSe окружено другим полупроводниковым материалом с более широкой запрещённой зоной, который расщепляет связи и уменьшает тем самым поверхностные дефекты. При наращивании оболочки CdS происходит сдвиг пика люминесценции в длинноволновую область, связанный с достройкой кристаллической решетки и локализации пары электрон-дырка внутри ядра CdSe. Получены композиты жидкого кристалла – 4-циано-4-октилоксибифенил с синтезированными квантовыми точками. Изучение жидкокристаллических свойств показало, что температурная область существования мезофазы в композитах незначительно смещается от значений для чистого кристалла. Установлено, что оптимальным является использование 4 мас.% КТ в композите – при более высоких концентрациях происходит концентрационное тушение люминесценции. Проведен анализ температурных зависимостей главных значений статической диэлектрической проницаемости жидкого кристалла и композитов на его основе. В области низких частот определен вклад ионной проводимости в диэлектрические потери рассматриваемых систем. В композитах ионная проводимость значительно увеличивается во всех образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 19-57-45011 ИНД_а, 20-57-00012 Бел_а.

Список литературы

[1] Nassar I.M., Osipova V.V., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. // International Journal of Green Nanotechnology. 2011. 3 (1). P. 22–36.

**Изучение реакции паровой конверсии n-пропилового спирта
термодинамическим методом**

Мамедли Ш.Р., Багиев В.Л.

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Баку, Азербайджан
E-mail: missrosinka@gmail.com*

Одним из возможных и перспективных исходных спиртов для реакции паровой конверсии в водород может быть использован изопропиловый спирт. С целью выявления возможности использования изопропилового спирта в качестве исходного сырья нами проведен термодинамический расчет реакции паровой конверсии пропилового спирта в водород. Реакция паровой конверсии пропилового спирта протекает по следующему уравнению:



Помимо основной реакции могут протекать также реакции дегидрирования и дегидратации спирта с образованием соответственно изопропилового альдегида и пропилена. Поэтому нами был проведен термодинамический расчет и возможных побочных реакций.

Предварительные расчеты показали, что реакция эндотермическая и изменение энтальпии реакции равно 286050 дж., а так как реакция идет с увеличением числа молей то увеличение давления приводит к смещению реакции влево. Расчет изменения изобары химической реакции проводили по уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c' M_{-2})$$

Ниже в таблице 1 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса при различных температурах для реакций превращения пропилового спирта в водород, пропионовый альдегид и пропилен. Из таблицы видно, что значения энергии Гиббса при низких температурах указывают на большую вероятность протекания реакции дегидрирования и дегидратации спирта. Однако уже начиная с 600°K, отрицательные значения энергии Гиббса реакции паровой конверсии пропанола в водород значительно выше, чем для реакций образования пропионового альдегида и пропилена.

Таблица 1. Рассчитанные значения энергий Гиббса для различных реакций

Реакции превращения пропилового спирта в:	Энергия Гиббса, ΔG, кдж.						
	300	400	500	600	700	800	900
водород	121,8	65,35	6,14	-54,95	-117,4	-180,8	-244,8
пропионовый альдегид	38,86	27,55	15,81	3,78	-8,47	-20,90	-33,48
пропилен	-3,13	-16,36	-29,76	-43,22	-56,70	-70,17	-83,62

Таким образом, на основании проведенных термодинамических расчётов можно сказать, что реакцию паровой конверсии пропилового спирта в водород целесообразно проводить при температурах выше 700°K.

Применение флуоресцентной анизотропии лаурдана для исследования структурно-фазовых переходов микроэмульсия – жидкие кристаллы

Рыбакова А.И., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: alenarybakova1994@mail.ru

Среди самоорганизующихся систем доставки лекарственных средств микроэмульсии (МЭ) и жидкие кристаллы (ЖК) вызывают особый интерес. Основным их достоинством является возможность транспорта как масло-, так и водорастворимых объектов различных размеров и функциональности. В связи с тем, что в зависимости от вида носителя, скорость диффузии при высвобождении активного компонента существенно отличается, необходимо знание структуры транспортной системы, а также ее реорганизации при варьировании внешних параметров.

Целью данной работы было исследование структурно-фазовых переходов микроэмульсия – жидкие кристаллы при увеличении концентрации ПАВ по данным анизотропии флуоресценции лаурдана. Получены обратные МЭ и ЖК транспортные системы вода-АОТ-изопропилмириститат. В качестве активного компонента введена модельная аминокислота β -аланин. Показано, что диаметр капель МЭ находится в пределах 4-9 нм, а при введении аминокислоты происходит их увеличение на 2-3 нм [1]. Методом поляризационной оптической микроскопии обнаружено, что при концентрации АОТ в области 60-75 % масс. происходит изменение в самоорганизации ПАВ и образование ЖК. При этом, наряду с обычными каплями нанометрового размера, характерными для МЭ, образуются агрегаты с более крупными частицами, светящимися в поляризованном свете. Получены данные обобщенной поляризации (GP) и анизотропии флуоресценции зонда лаурдана. Выявлено, что значения GP уменьшаются с ростом содержания ПАВ в системе, что свидетельствует об уменьшении подвижности молекул воды. Для МЭ характерны значения анизотропии флуоресценции 0.09-0.102, тогда как при переходе МЭ – ЖК происходит рост анизотропии флуоресценции и параметра порядка, что говорит об увеличении микровязкости и возникновении более упорядоченных структур, таких как ЖК.

Результаты исследования позволяют прогнозировать транспортные свойства полученных структур и возможность пролонгированной доставки активного компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00187 А).

Список литературы

[1] Рыбакова А.И., Саутина Н.В., Головешкина Д.Ю., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 4. С. 38-44.

Моделирование фазовых равновесий в системах с жидкокристаллическими фенилбензоатами

Рящина А.Д.¹, Стригунова А.Ю.¹, Пестов С.М.¹

¹РТУ МИРЭА. Российский технологический университет. Москва, Россия

Email: supernova1999@mail.ru

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в разных областях современной техники, в первую очередь, в дисплейных технологиях. На практике используются многокомпонентные смеси, в состав которых также входят немезоморфные добавки. Для разработки новых материалов необходимы данные о характере межмолекулярного взаимодействия компонентов в системах, содержащих ЖК.

В качестве «модельных» систем были выбраны бинарные системы на основе фенилбензоатов с общей формулой $R_1-C_6H_4-COO-C_6H_4-R_2$; $R_1, R_2 = C_nH_{2n+1}, C_mH_{2m+1}-O-, C_nH_{2n+1}-O-COO-$. В качестве немезогенов были выбраны растворители разных классов: *n*-алканы ($C_6 - C_{10}$), циклогексан, спирты ($C_1 - C_5$), ароматические и хлорорганические соединения, ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир, алкилацетаты ($C_1 - C_5$). Были получены политермы растворимости.

Системы на основе $C_4H_9OSOO-C_6H_4-COO-C_6H_4-OC_2H_5$ (Н-23) с 6 немезогенами были исследованы методами термического анализа. Получены полные Т-х-диаграммы систем. Минимальным набором фазовых равновесий в системах с бутилацетатом, хлорбензолом и 1,4-диоксаном являются эвтектика и метатектика. В системах с *n*-гептаном, *n*-октаном и циклогексаном дополнительно обнаружена монотектика.

На основе полученных и литературных [1] политерм растворимости (в спрямляющих координатах $\ln x_i = f(T^{-1})$) были рассчитаны энтальпии сольватации ($\Delta H_s/R$): $\ln x_i = A - (\Delta H_s/R) T^{-1}$, избыточные термодинамические функции, коэффициенты активности. Наибольшие значения энтальпии сольватации обнаружены в системах с *n*-алканами. В большинстве систем выявлены положительные отклонения от идеальности. В связи с этим предложено использовать схему прогноза типа фазовых диаграмм на основе параметров растворимости Гильдебранда и Хансена [2], которые рассчитываются по схемам групповых вкладов.

Список литературы

- [1] Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. - М.: МИТХТ, 2003, 242 с.
 [2] Hansen solubility parameters. A user's Handbook. 2 ed. / Ed. by С.М. Hansen – Boca Raton: CRC Press, 2007. 544 p.

Термодинамические свойства *бис*(диоксоленового) комплекса кобальта(III) с ди(2-пиридил)иминовыми лигандами

Ткачук А.И.¹, Маркин А.В.¹, Лоскутов Н.А.¹, Смирнова Н.Н.¹, Бубнов М.П.², Черкасов В.К.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), Нижний Новгород, Россия

E-mail: raygelion9@gmail.com

Химия редокс-активных лигандов и комплексов на их основе активно развивается в течение нескольких десятилетий. Наибольший интерес представляют производные переходных металлов, обладающие уникальными структурными, спектральными и магнитными характеристиками. Соединения некоторых переходных металлов (в частности, кобальта), содержащие *орто*-семихиноновые лиганды, демонстрируют феномен редокс-изомерии (обратимый внутримолекулярный перенос электрона лиганд–металл в комплексах металлов, для которых существуют два устойчивых валентных состояния). Данное явление заключается в изменении электронного и пространственного строения комплекса под действием внешних факторов, таких как температура, давление, свет, магнитное поле. Развитие фундаментальных представлений о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в редокс-изомерных комплексах переходных металлов обеспечивает теоретическую базу для создания новых магнитных материалов, способных применяться в качестве устройств для записи и хранения информации, а также молекулярных сенсоров. Термодинамические свойства редокс-изомерных комплексов переходных металлов являются ключевыми фундаментальными характеристиками, которые необходимы для создания новых материалов с ценными эксплуатационными свойствами. В настоящей работе впервые была определена температурная зависимость теплоемкости кристаллического *бис*(диоксоленового) комплекса кобальта(III) с ди(2-пиридил)иминовыми лигандами в интервале 6–350 К методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии. Установлено, что на кривой теплоемкости соединения отсутствуют какие-либо фазовые переходы. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного *бис*(диоксоленового) комплекса кобальта(III) ($C_{p,m}^{\circ}$, $\Delta_0^T H_m^{\circ}$, $\Delta_0^T S_m^{\circ}$, $\Delta_0^T G_m^{\circ}$) для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Низкотемпературная теплоемкость ($T < 50$ К) была проанализирована на основании мультифрактальной модели, в результате чего была установлена цепочечно-слоистая топология структура соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (задание № 0729-2020-0039) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01090).

Термический анализ гидрохлоротиазида

Черногорцева Н.И., Сологубов С.С., Афанасьев М.А., Маркин А.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: n.chernogortseva@mail.ru

Гидрохлоротиазид (CAS # 58-93-5, $C_7H_8ClN_3O_4S_2$, $M = 297.743$ г/моль) – это представитель класса диуретических (мочегонных) лекарственных средств. Благодаря специфическому действию он снижает реабсорбцию ионов натрия и хлора в почечных канальцах, усиливает выведение ионов калия, магния, бикарбоната из организма, но при этом задерживает в нем ионы кальция. По данным фармакокинетических исследований диуретический эффект гидрохлоротиазида быстро развивается (через 30–60 мин), долго сохраняется (в течение 6–12 ч), а также не вызывает выраженных изменений в кислотно-основном состоянии. Благодаря этому он широко применяется для лечения артериальной гипертензии и полиурии. Структурная формула гидрохлоротиазида представлена на рис. 1.

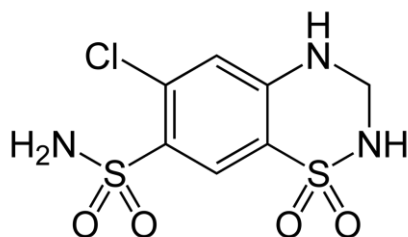


Рис. 1. Структурная формула гидрохлоротиазида $C_7H_8ClN_3O_4S_2$

В работе проведен термический анализ трех образцов фармацевтической субстанции гидрохлоротиазида различных производителей из Индии и Польши. Методом термогравиметрического (ТГ) анализа изучена термическая устойчивость образцов в области температур 25–300 °С, а также исследованы их теплофизические свойства методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в температурном интервале 0–300 °С. В результате проведенного ТГ-анализа установлено, что исследуемые образцы гидрохлоротиазида проявляли схожую термическую стабильность: потеря массы ~ 2%, обусловленная началом деструкции, наблюдалась при $t \sim 294$ °С. На ДСК-кривых образцов гидрохлоротиазида при $t \sim 270$ °С выявлено плавление (эндотермический эффект), сопровождающееся их последующим разложением (экзотермический эффект при $t \sim 300$ °С), что согласуется с результатами ТГ-анализа. Осуществлен сравнительный анализ теплофизических свойств изученных образцов гидрохлоротиазида с литературными данными.

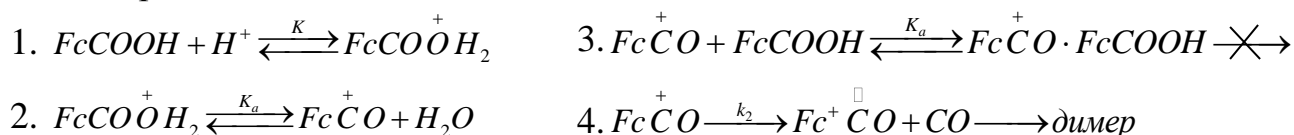
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (задание № 0729-2020-0039).

Особенности протонирования соединений ферроцена с различными функциональными группами. Кинетика редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов

Шуклина Н.Н., Фомин В.М.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: niiah325@bk.ru*

Явление редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов – уникальное свойство производных ферроцена, и оно практически не изучено. В настоящем сообщении излагаются результаты спектрофотометрического изучения процесса протонирования ферроценилкарбоновой кислоты $FcCOOH$ (1), ферроценилуксусной кислоты $FcCH_2COOH$ (2), ацетилферроцена $FcCOCH_3$ (3), 1,2 – диацетилферроцена $Fc(COCH_3)_2$ (4) (МК) (Fc-ферроценил) хлорной кислотой (НХ) и кинетики редокс-изомерии образующихся при этом ферроценилкарбениевых ионов. Показано, что выход карбокатионов при протонировании соединений (1-4) зависит от природы растворителя и падает в ряду: $Diox \approx MeCN \gg EtOH \geq Diox:H_2O (1:1) > ДМФА \approx ДМСО$, что объясняется влиянием специфической и неспецифической сольватации карбокатионов. Способность последних к редокс-изомерии также зависит от природы растворителя: $Diox \gg MeCN \approx EtOH \approx Diox:H_2O (1:1) > ДМФА \approx ДМСО$. По этой причине кинетику редокс-изомерии изучали в диоксане. Установлено, что характер зависимостей скорости накопления катиона ферроцена при редокс-изомерии карбокатионов от концентрации реагентов, определяется природой МК и соотношением начальных концентраций МК и НХ. Скорость редокс-изомерии увеличивается с ростом концентрации кислоты, стремясь к предельному значению W_{Fc^+max} ; для соединения (4) эта зависимость является экстремальной. Зависимость скорости редокс-изомерии от концентрации МК является экстремальной для всех соединений, что связано со стабилизацией карбокатиона по мере увеличения концентрации МК путем их координации в результате донорно-акцепторного взаимодействия. Кинетический анализ схем протонирования (одна из которых приведена ниже) подтверждает полученные концентрационные зависимости.



Реакцию (3) необходимо учитывать при $[МК]_0 \gg [НХ]_0$.

Из приведенной схемы видно, что протонирование соединений (1-4) можно рассматривать как специфическое окисление последних ионом водорода, несмотря на то, что его стандартный редокс-потенциал (равный нулю) значительно ниже стандартных редокс-потенциалов указанных соединений ($\sim 0,6$ В). Причина этого обсуждается.

СЕКЦИЯ 6

Прикладные исследования и материалы

High-ordered structures based on anodic aluminum oxide nanomembranes for efficient application in electrocatalysis

Vasileva A.A.¹, Manshina A.A.²¹Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: anvsilv@gmail.com

Anodic aluminum oxide (AAO) nanostructured templates are good candidates for creation of electrode systems on their base thanks to highly developed surface of ordered arrays what allows constructing of electrodes with rather small visible area. Covering of AAO arrays with polyaniline - conductive polymer provides the conductivity of the system. Developed “in situ” polymerization procedure allows cover AAO template with saving of its high aspect/ratio.

With further decoration of AAO/PANI systems by different types of NPs, a range of electrocatalytic reactions is available. One of the powerful approaches of NPs synthesis on substrates with different topologies is laser-induced deposition method (LID). This method allows formation of monometallic NPs (Ag, Au, Ru, Cu) NPs and bimetallic ones (AgAu, AgPt). On Figure 1 demonstrated SEM image of catalytically active NPs deposited on nanoporous arrays and their performance in electrocatalysis of glucose oxidation reaction. These structures may find their application in field of medicine in detection of glucose in human blood.

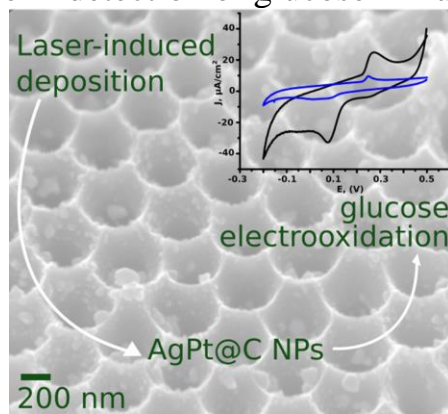


Fig. 1. Demonstration of glucose electrocatalysis on high-ordered structure

This work was supported by joint RFBR-DFG project (RFBR project № 20-58-12015, DFG project BA 4277/16-1) (platinum and bimetallic part); RFBR project № 19-33-90239 (silver part), by the “Scholarships of the President of the Russian Federation to young scientists and graduate students (Competition SP-2019)”, project number СИ-2368.2019.1. Authors are grateful to “Centre for Optical and Laser materials research”, “Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology”, “Physics Educational Centre” and “Centre for X-ray Diffraction Studies” of Research Park of Saint Petersburg State University for technical support.

Синтез азелаиновой кислоты из рапсового масла с использованием сверхкритических флюидных процессов

Аетов А.У., Усманов Р.А., Фан К.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: aetovalmaz@mail.ru

Актуальность выбранной темы заключается в том, что в настоящее время дикарбоновые кислоты и получаемые из них сложные эфиры находят широкое применение во многих отраслях химической промышленности для создания новых высокоэффективных продуктов и материалов. Среди сложных эфиров дикарбоновых кислот наибольшим применением обладают эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот. Эфиры этих кислот обладают весьма пологой кривой зависимости вязкости от температуры в интервале +100...-60°C, соответственно низкой температурой застывания, весьма малой испаряемостью, высокими термическими и термоокислительной стабильностями, не вызывают коррозию различных металлов и по этим показателям значительно превосходят минеральные масла [1]. Так азелаиновая является двухосновной предельной карбоновой кислотой и широко применяется в производстве полиамидов, полиэфиров и полиуретанов; алюминиевая соль азелаиновой кислоты используется как загуститель силиконовых смазок. Некоторые диэфиры азелаиновой кислоты входят в состав высококипящих жидких теплоносителей. Ди(2,7-диметил-октил)азелаинат используется как масло для диффузионных насосов. Полиэфиры на основе азелаиновой кислоты и этиленгликоля применяют при изготовлении бензо- и маслостойких трубопроводов, шлангов, электрошнуров. Эфиры азелаиновой кислоты с 2-этилгексанолами используются как компоненты смазок для поршневых и реактивных двигателей. Дибутил-, диизобутил-, ди(2-этилбутил)-, диизооктил- и ди(2-этилгексил)азелаинаты используются как морозостойкие пластификаторы ПВХ, эфиров целлюлозы, каучуков, компоненты морозостойких смазок. Применительно к нашей тематике, азелаиновая кислота является основой для синтеза компонентов моторных масел V группы. Важно отметить то, что азелаиновую кислоту и ее сложные эфиры можно получать из экологически чистого и возобновляемого растительного сырья или отходов его переработки. Целью является синтез азелаиновой кислоты из рапсового масла с использованием сверхкритических флюидных процессов на различных этапах работы.

Работа выполнена в рамках Договора №518/13.02-04/18 от 28.12.2018г. с АО «ТАНЕКО».

Список литературы

[1] Тонконогов Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2015. №1 (278). С. 109-120.

Синтез ферритов золь-гель методом с горением в СВЧ-поле

Азимова Г.Р., Алескерова З.Ф.

*Институт катализа и неорганической химии Национальной АН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
e-mail: ezimova2015@gmail.com*

Микроволновое нагревание можно использовать как эффективный источник энергии для быстрого получения наночастиц сложного состава, в частности при синтезе ферритов методом золь-гель с горением [1]. В данной работе синтезированы ферриты меди, кобальта, марганца и никеля по золь-гель технологии с использованием микроволнового излучения на стадии горения. Микроволновую обработку проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 300-800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц. Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота на приборе SORBI-MS (ЗАО «МЕТА», Россия). Микроволновому горению подвергали как растворы соответствующих солей и органического реагента (золи), так и образующиеся гели. При нагревании раствора происходило выкипание золя с превращением его в гель, после чего происходило его возгорание. В аналогичных условиях проводили горение образовавшегося геля. Каталитическая активность ферритов переходных металлов, полученных различными способами микроволновой обработки (золь-гель с горением в микроволновой печи и золь-гель методом с обычным горением и дожигом в микроволновом поле), исследована в реакции окисления монооксида углерода в диоксид, что является актуальным как для утилизации выхлопных газов автомобилей, так и выбросов промышленных предприятий. Было определено, что ферриты, полученные золь-гель методом с горением и дополнительным микроволновым дожигом, характеризуются низкой каталитической активностью в окислении СО в СО₂, что может быть связано с малой удельной поверхностью этих образцов (1.2-1.5 м²/г). Это же относится к образцам ферритов, полученных с продолжительной микроволновой обработкой, т.е. горением в СВЧ-поле в течение нескольких минут. С учетом этого фактора мы использовали энергию микроволн для «поджигания» раствора или геля без дальнейшего продолжительного облучения для получения ферритов с более высокой удельной поверхностью (13-14 м²/г) и активных в окислительной конверсии монооксида углерода в интервале температур (200-250⁰С).

Список литературы

[1] Anchieta C.G., Severo E.C., Rigo C., Mazutti M.A., Kuhn R.C., Muller E.I., Flores E.M.M., Moreira R.F.P.M., Foletto E.L. // *Mat. Chem. and Physics*. 2015. V. 160. P. 141-147.

Изучение гидrolитической устойчивости керамик на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в гидротермальных условиях

Алексеева Л.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Одной из важных задач современной радиохимии является обращение с высокоактивными отходами, в том числе с минор-актинидами МА, накопившимися за многие годы функционирования ядерной энергетики. Структура граната является одной из наиболее перспективных матриц для иммобилизации МА. Она устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Кроме того, соединения со структурой граната имеют высокую гидrolитическую и радиационную стабильность.

Целью данной работы являлось изучение гидrolитической устойчивости керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната, полученной методом электроимпульсного спекания (ЭИПС), в условиях повышенных температур и давлений. Соединение $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (Nd как имитатор Am) получили методом соосаждения. Спекание порошка проводили в графитовых пресс-формах в вакууме (6 Па) на установке «Dr. Sinter model SPS-625». Гидrolитическую устойчивость керамик изучали в гидротермальных условиях в автоклаве при температурах 100, 200 и 300 °С в дистиллированной воде, а также в статическом режиме при комнатной температуре. Содержание элементов, перешедших в раствор в процессе выщелачивания определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2, (Thermo Scientific, Germany) по внешней градуировке. Полученные порошки и керамики были идентифицированы методом РФА (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) как монофазные материалы со структурой граната (пр.гр. Ia3d). Результаты измерений скоростей выщелачивания приведены в табл. 1. Видно, что скорости выщелачивания Y и Nd увеличиваются при повышении температуры. Однако достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидrolитической устойчивостью.

Таблица 1. Результаты измерений.

Температура эксперимента, °С	Скорости выщелачивания (на 42 сут), г/(см ² ×сут)	
	Nd	Y
25	9.6×10^{-11}	3.6×10^{-10}
100	6.9×10^{-9}	1.1×10^{-8}
200	2×10^{-7}	1.7×10^{-7}
300	1.9×10^{-7}	2.5×10^{-7}

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-21-00145 Росатом).

Изучение реокинетики отверждения эпоксидных композиций, модифицированных бытовыми отходами вторичных полиэтилентерефталата и поликарбоната

Алексеева К.Д.¹, Аликин М.Б.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alekseeva_kseniya_95@mail.ru

Целью данной работы является рассмотрение изменения вязкости эпоксидных композиций в процессе их отверждения и установление энергии активации отверждения. В качестве отвердителей применялись промышленный алифатический полиамин (ПА) и олигомеры, полученные в результате аминолита данным полиамином бытовых отходов вторичных полиэтилентерефталата (ПА-Т) и поликарбоната (ПА-ПК). Измерения проводились для композиции с минимальным, оптимальным и максимальным соотношением при температурах 50 и 75 °С на реометре Anton Paar RHYSCA MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость-плоскость при постоянной скорости сдвига 1 сек⁻¹. По результатам измерений для каждой из исследуемых композиций были построены зависимости вязкости от времени отверждения (рис. 1 и 2), а также определены значения энергии активации отверждения, которая для композиций с ПА составила 51-62 кДж/моль, для ПА-Т – 68-79 кДж/моль, а для ПА-ПК – 57-60 кДж/моль.

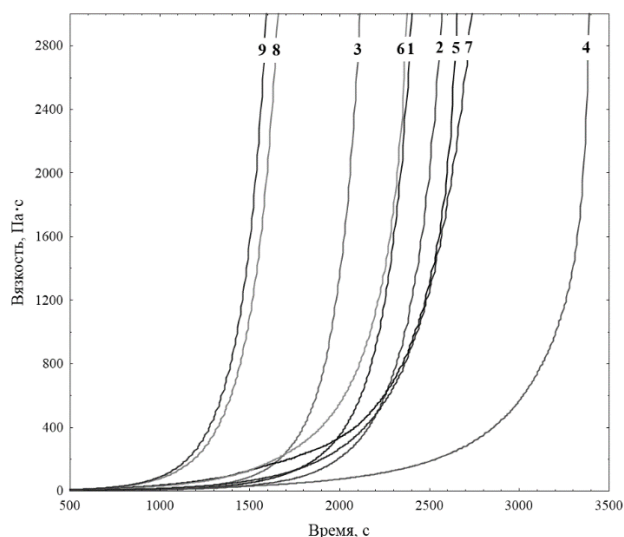


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени отверждения при температуре 50 °С для композиций с содержанием отвердителя (масс.ч.): ПА 10 (1), ПА 12 (2), ПА 16 (3), ПА-Т 10 (4), ПА-Т 14 (5), ПА-Т 16 (6), ПА-ПК 10 (7), ПА-ПК 15 (8) и ПА-ПК 16 (9)

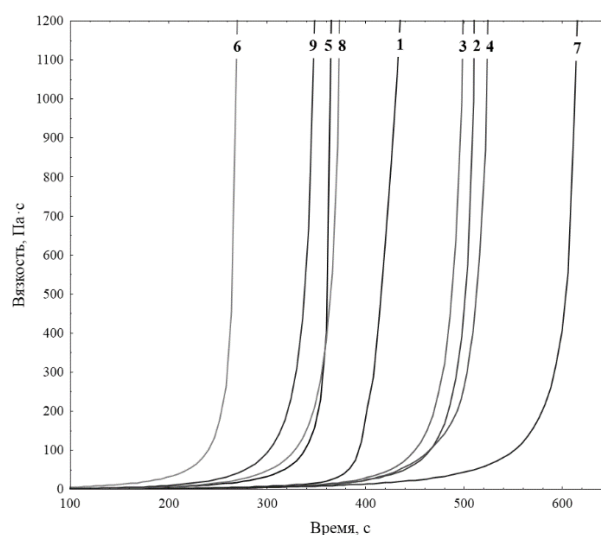


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения при температуре 75 °С для композиций с содержанием отвердителя (масс.ч.): ПА 10 (1), ПА 12 (2), ПА 16 (3), ПА-Т 10 (4), ПА-Т 14 (5), ПА-Т 16 (6), ПА-ПК 10 (7), ПА-ПК 15 (8) и ПА-ПК 16 (9)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90147).

Направления превращения легких парафинов на цеолитном катализаторе: формализованная схема превращения

Алтынов А.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: andrey_altun@mail.ru

Ежегодный рост объемов потребления моторных топлив является причиной поиска способов производства товарных нефтепродуктов из нетрадиционного сырья. Важную роль в нефтеперерабатывающих процессах играет выбор катализатора, его эффективность и дешевизна. Перспективным процессом производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья является цеоформинг [1]. Для прогнозирования и оптимизации цеоформинга различного сырья необходима разработка математической модели. Первым этапом построения математической модели является составление формализованной схемы превращения веществ. В результате анализа литературы и термодинамического анализа, авторы пришли к следующему концепту формализованной схемы (рис. 1).

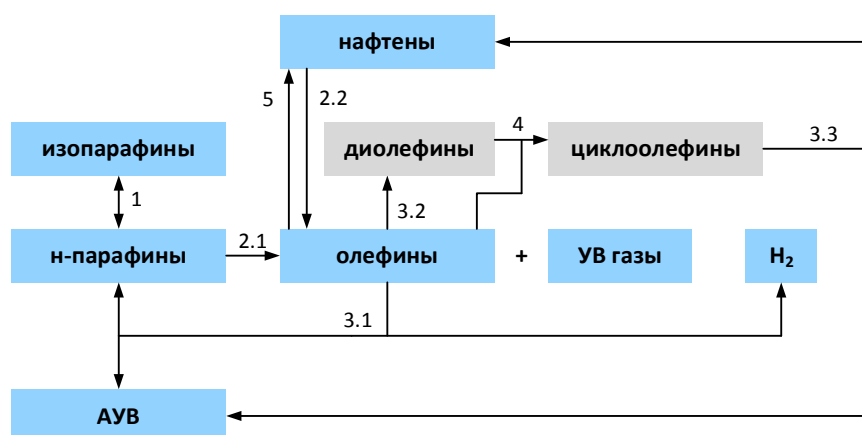


Рис. 1. Формализованная схема превращения легких парафинов на цеолите

В формализованной схеме отражены реакции изомеризации парафиновых углеводородов (1); реакции крекинга н-парафинов (2.1) и нафтенов с образованием олефинов; реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов, н-парафинов и водорода (3.1), с образованием диолефинов (3.2), нафтенов и ароматических углеводородов (3.3); реакции диенового синтеза (4) с образованием циклоолефинов и реакций алкилирования (5) с образованием олефинов из нафтенов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90157.

Список литературы

[1] Богданов И.А., Алтынов А.А., Марданов К.Э., Киргина М.В. // Ползуновский вестник. – 2020 – № 3. – С. 60-65.

Сенсорные свойства нового производного полианилина

Андриянова А.Н.¹, Латыпова Л.Р.², Баранова М.С.¹, Муллагалиев И.¹,
Салихов Р.Б.¹, Мустафин А.Г.²

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия

E-mail: anastasia.shishkina1993@mail.ru

Одним из перспективных направлений в области различных сенсоров считаются электронные датчики влажности и аммиака на основе пленок сопряженных органических полимеров, электрофизические параметры которых зависят от условий окружающей среды. Для этого были получены производные полианилина - поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин] С1-С8 с использованием разных допирующих (HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃) и окисляющих агентов (FeCl₃, (NH₄)₂S₂O₈) и применены в качестве чувствительного элемента в датчиках влажности в виде тонкопленочных резисторов. Для получения полимерных пленок применялось центрифугирование из растворов. В работе исследована зависимость электропроводности производных ПАНИ от относительной влажности воздуха (рис. 1).

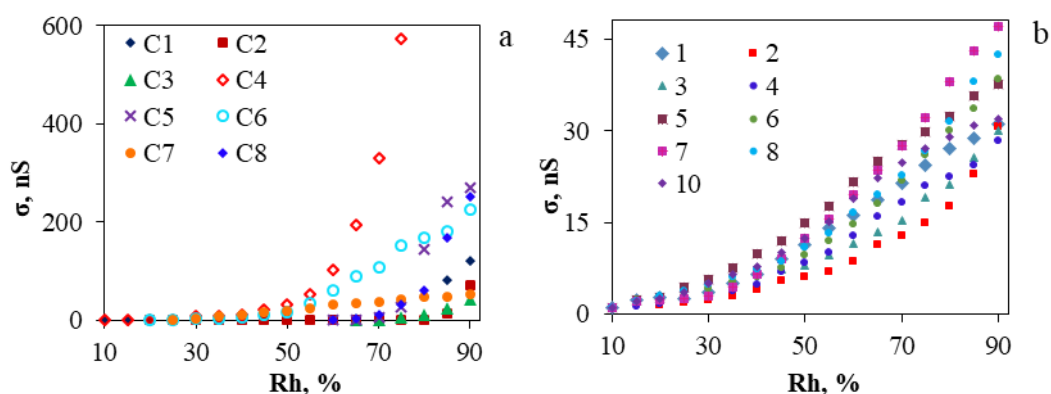


Рис. 1. Зависимость электропроводности от относительной влажности воздуха для резистивных датчиков на основе образцов: а) С1 – С8 (при U = 5 В) и б) воспроизводимость С7.

На рис. 1а видно, что с ростом влажности окружающей среды электропроводность растет. Наибольшее увеличение проводимости наблюдается для образца С4, синтезированного с использованием в качестве окислителя (NH₄)₂S₂O₈ и в водном растворе соляной кислоты. Наименьшее изменение проводимости было установлено для полимеров С2, С3, С8, полученных с использованием окислителя FeCl₃. Результаты исследования образца С7 показали наилучшую линейаризацию. Для данного полимера была установлена хорошая воспроизводимость результатов (рис. 1б). Таким образом, получены производные полианилина демонстрирующие чувствительность к влажности окружающей среды на уровне промышленных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90147\19).

Оценка термодинамической вероятности протекания реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием диолефинов

Багдасарян Н.С., Марданов К.Э.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: 10030077@mail.ru

Перспективным процессом получения компонентов автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья, в частности, из стабильных газовых конденсатов, является цеоформинг [1].

В формализованную схему превращения стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе включены реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием диолефинов. На первом этапе работы был составлен список из 13 теоретически возможных реакций образования диолефинов из олефинов. Результаты расчета термодинамических параметров теоретически возможных реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [2] представлены в табл. 1. Расчет осуществлялся при температуре 673 К и давлении 2,5 атм.

Табл. 1 – Расчет термодинамических параметров реакций образования диолефинов

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	2 бутен-2→бутан+бутадиен-1,3	5,91	-11,11	13,38
2	2 пентен-2→пентан+пентадиен-1,3	-8,70	-16,71	2,55
3	2 пентен-2→пентан+пентадиен-1,4	23,21	-18,88	35,92
4	2 гексен-2→гексан+гексадиен-1,3	-7,15	-13,94	2,23
5	2 гексен-2→гексан+гексадиен-1,4	15,46	-5,97	19,48
6	2 гексен-2→гексан+гексадиен-1,5	23,39	-10,29	30,32
7	2 гексен-2→гексан+гексадиен-2,4	-20,59	-17,95	-8,51
8	2 гептен-2→гептан+гептадиен-1,3	-7,55	-17,40	4,16
9	2 гептен-2→гептан+гептадиен-1,4	16,36	-10,84	23,65
10	2 гептен-2→гептан+гептадиен-1,5	11,90	-11,56	19,68
11	2 гептен-2→гептан+гептадиен-1,6	23,44	-21,30	37,78
12	2 гептен-2→гептан+гептадиен-2,5	4,25	-9,11	10,38
13	2 гептен-2→гептан+гептадиен-3,5	-19,75	-15,53	-9,29

Из 13 теоретически возможных реакций образования диолефинов перераспределением водорода в олефинах, термодинамически возможно ($\Delta G < 0$) протекание только двух реакций – № 7 и № 13.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Список литературы

- [1] Богданов И.А., Алтынов А.А., Марданов К.Э., Киргина М.В. // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 60-65.
 [2] Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. 2000. 19 p.

**Кристаллохимические аспекты биологической активности
новых Vi-содержащих апатитов**

Буланов Е.Н.¹, Стасенко К.С.¹, Алейник Д.Я.², Егорихина М.Н.²,
Гажва С.И.², Якубова Е.Ю.²

¹*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Приволжский исследовательский медицинский университет,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: bulanoven@chem.unn.ru

Соединения со структурой апатита известны во многих областях: от ювелирного дела до создания высокотехнологичных материалов.

Последние исследования показали, что особенности кристаллической структуры апатитов, а именно существование двух кристаллографических позиций катионов ($4f$ и $6h$) с разной локальной симметрией, оказываются принципиально важными при разработке новых материалов. В частности, при создании керамических матриц для связывания лантаноидно-актиноидной фракции было установлено, что наибольшая эффективности такого рода материалов (наименьшая выщелачиваемость радионуклидов) наблюдается, если удастся зафиксировать ионы лантаноидов в кристаллографической позиции $6h$, тогда как ионы из позиции $4f$ в большей степени подвергаются выщелачиванию [1]. Аналогичный эффект может быть использован при разработке новых биоматериалов на основе веществ с тем же структурным типом. Соединения состава $\text{Ca}_{10-2x}\text{Na}_x\text{Vi}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1,2,3,4$) были синтезированы для дальнейшего создания материалов стоматологического и ортопедического назначения. В ходе изучения биосовместимости на культуре дермальных фибробластов было показано, что все вещества не являются цитотоксичными. Кроме того, было выявлено аномальное поведение образца с $x = 2$, проявляющееся в стимуляции размножения клеток. При проведении эксперимента с элайнерами, каверны которых были заполнены синтезированными веществами для образца при $x = 2$ также была зафиксирована аномально высокая эффективность транспортировки висмута в зубе.

При анализе кристаллической структуры методом Ритвельда было установлено, что среди исследуемых фаз максимальное количество висмута в позиции $4f$ наблюдается как раз при $x = 2$, что и объясняет его максимальную биологическую активность, тогда как в образец при $x = 4$ весь висмут находится в позиции $6h$, что делает его максимально биоинертным.

Список литературы

[1] Ravikumar R., Gopal B., Jena H. // Journal of Hazardous Materials. 2020. V. 394. Article number 122552.

**Гибридные наноматериалы на основе МУНТ, декорированных
нанопокрытиями WC_{1-x}: синтез и исследование**

Вилков И.В.¹, Забродина Г.С.¹, Объедков А.М.¹, Кетков С.Ю.¹, Аборкин А.В.²

¹ *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*

² *Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир, Россия*

E-mail: mr.vilkof@yandex.ru

Благодаря сочетанию уникальных свойств углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным функциональным материалом, который представляет исключительный практический интерес у исследователей в области материаловедения. В связи с высокими показателями механической прочности нанотрубок они могут использоваться в качестве армирующих добавок в композитных материалах, в том числе металломатричных композитах, которые призваны стать заменой привычным нам материалам. Однако, относительно высокая химическая инертность углерода по отношению ко многим материалам влечет за собой необходимость модификации поверхности нанотрубок. Создание гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), поверхность которых декорирована нанопокрытиями WC_{1-x}, является перспективным методом для создания высокой адгезии с алюминиевой матрицей.

Синтез гибридного наноматериала WC_{1-x}/МУНТ осуществлялся методом МОСVD с использованием W(CO)₆ в качестве прекурсора. Фазовый состав образцов был определен методами РФА и электронной микродифракции. Строение и морфология образцов были исследованы при помощи электронной микроскопии. Термоокислительные характеристики определены при помощи ТГА.

Полученные гибридные наноматериалы представляют собой МУНТ, декорированные наночастицами и/или сплошными нанопокрытиями WC_{1-x}, в зависимости от массы W(CO)₆, используемого для осаждения покрытия. Продемонстрирована возможность контролируемого получения гибридных наноматериалов различной морфологии.

С использованием микродобавок гибридных наноматериалов WC_{1-x}/МУНТ в качестве армирующей компоненты получены образцы алюмоматричных композитных материалов на основе сплава 5049, которые продемонстрировали высокие показатели упрочнения [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-79-10227), а также в рамках Государственного задания ИМХ РАН.

Список литературы

[1] Аборкин А.В., Сайков И.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, В. 5. С. 7-10.

Структурно-фазовые превращения феррита цинка-меди при термической обработке и в ходе электрохимического восстановления

Висурханова Я.А.,^{1,2} Иванова Н.М.,² Абуляисова Л.К.,¹
Соболева Е.А.,² Бейсенбекова М.Е.²

¹Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

²Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан
E-mail:yakhavisurkhanova@bk.ru

Целью данной работы является изучение структурно-фазовых изменений, происходящих в цинк-медных ферритах в результате термической обработки и в ходе электрохимического восстановления. Образцы феррита цинка-меди ($Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$) были получены методом совместного соосаждения из водных растворов нитратов цинка (II), меди (II) и железа (III) гидроксидом натрия без и с введением в реакционную среду 3% раствора поливинилового спирта (ПВС) или поливинилпирролидона (ПВП) как полимерных стабилизаторов. Высушенные темно-коричневые порошки подвергали термической обработке (ТО) при 500, 700 и 900°C в течение 2 ч. Электрохимическое восстановление приготовленных образцов было проведено в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30°C и нанесении образцов феррита цинка-меди (1 г) на поверхность медного катода (анод – Pt-сетка).

По результатам РФА установлено, что введение полимерного стабилизатора в среду соосаждения и частичное сохранение его в составе прекурсоров оказывают заметное влияние на структурно-фазовый состав получаемых ферритов цинка-меди. Следует отметить, что температура ТО определяет отличия в фазовых составах для этих ферритов. Так, в цинк-медных ферритах, полученных с введением полимерных стабилизаторов, после ТО при 500°C присутствуют, в основном, кристаллические фазы феррита цинка-меди. В свою очередь, в составе образцов $ZnCuFe_2O_4$ +ПВС после ТО при 700°C и 900°C появляются кристаллические фазы оксида цинка (ZnO), металлической меди (Cu^0) и железа (Fe^0), восстановленных из феррита продуктами термического распада ПВС. Термическая обработка образцов $ZnCuFe_2O_4$ +ПВП при 700°C и 900°C сопровождается формированием кристаллических фаз железа в нуль-валентном состоянии, оксидов меди (I, II) и магнетита (Fe_3O_4). Дальнейшее восстановление полученных после ТО ферритов $ZnCuFe_2O_4$ +ПВС и $ZnCuFe_2O_4$ +ПВП в электрохимической системе приводит к дополнительному восстановлению катионов меди и железа только в образцах, обработанных при 700 и 900°C. При этом железа образуется больше, чем меди. Кроме того, ТО при 900°C сопровождается частичным выпариванием цинка, а в электрохимической системе – переходом его в водно-щелочной раствор католита и цинкованием катода. Установлено, что феррит цинка-меди, синтезированный без полимерного стабилизатора, не восстанавливается при термической обработке и в электрохимической системе в заданных условиях.

Влияние температуры отжига на структуру и вольт-амперные характеристики пленок WO₃, полученных золь-гель методом

Гломбоцкая Н.В., Фадейкина И.Н.
 Государственный университет «Лубна». Лубна, Россия
 E-mail: larsen_tuta@rambler.ru

В представленной работе электрохромные пленки WO₃ получались золь-гель методом и наносились на проводящие стеклянные подложки, далее сушились и отжигались при различных температурах. После чего образцы исследовались с помощью циклической вольтамперметрии (Elins P 30s) и ИК-Фурье спектроскопии (Shimadzu IRaffinity-1s).

Таблица 1. Расчет поверхностного сопротивления образцов.

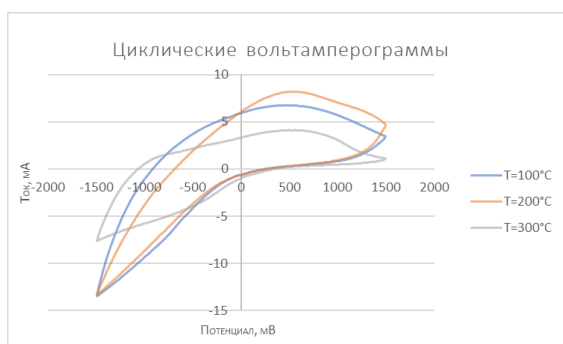


Рис.1. ЦВА образцов WO₃

№	Тотж, °С	Уд. сопр, Ом/см ²
Образец 1	100	0,0044±0,0004
Образец 2	200	0,0043±0,0003
Образец 3	300	0,0036±0,0002

Вольтамперограммы по двухэлектродной схеме подключения для образцов (рис.1), отожженных при разных температурах, имеют несущественные отличия. Расчет удельного сопротивления также показывает схожие результаты.

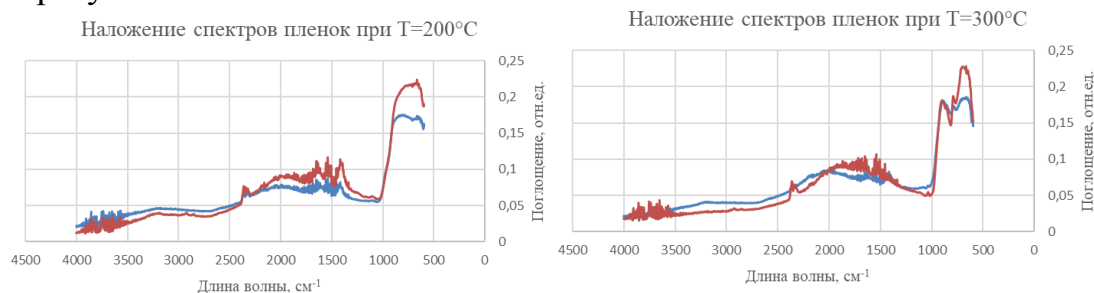


Рис. 2. ИК-спектры образцов, отожженных при T=200°C и T=300°C

Для установления возможного отличия в структуре и наличия мешающих примесей органических веществ, использованных при синтезе прекурсора, были получены ИК-спектры (рис.2). В области примерно 1600 см⁻¹ обнаруживаются колебания карбоксилат-ионов, оставшихся после неполного отжига ацетопероксовольфрамовой кислоты, использованной в качестве прекурсора. Пики на 600-700 и 800-950 см⁻¹ соответствуют колебаниям W–O в различной координации для различных температур отжига [1].

Список литературы

[1] Троицкая И. Б., Гаврилова Т. А. Нанопластины h-WO₃: синтез, микроморфология, характеристика // Письма о материалах. 2011. Т. 1. №. 1. С. 65-69.

Создание резорбируемых композитных материалов на основе смешанных термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция

Голубчиков Д.О., Зуев Д.М.

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

E-mail: goldan2000@yandex.ru

В настоящее время в ортопедии и стоматологии существует необходимость в биоматериалах, которые будут временно выполнять роль имплантатов, со временем замещаясь на нативную костную ткань, что позволит избежать повторных хирургических вмешательств в дальнейшем. Такой материал должен иметь пористую архитектуру костной ткани, химический состав и механические характеристики близкие к натуральной костной ткани. Одним из перспективных направлений является создание резорбируемых композитных материалов с использованием аморфного фосфата кальция (АФК) в качестве наполнителя. Однако он нестабилен при обычных условиях синтеза. Поэтому целью данной работы было изготовление биорезорбируемых пористых прототипов имплантата для костной пластики различной архитектуры на основе термопластичных резорбируемых полимеров, наполненных аморфным фосфатом кальция, стабилизированным различными добавками. Был синтезирован АФК с использованием подобранных ионов-ингибиторов кристаллизации. Было произведено наполнение пористых форм, изготовленных из оксида магния и оксида кальция термопластичными и резорбируемыми полимерами (поликапролактон (ПКЛ), полилактид (ПЛА) смесь ПКЛ-ПЛА) (рис.1.1). Был создан композитный материал на основе смеси ПКЛ-ПЛА, наполненный трикальцийфосфатом (ТКФ) и АФК.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис.1.2) были получены сферические аморфные частицы размером 2-6 мкм.

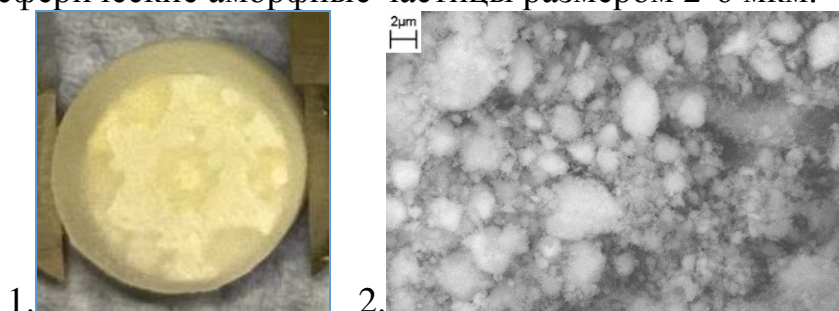


Рис.1. 1) Полученная 3D-форма. Состав 3D-формы: MgO, состав наполнителя: ПКЛ, 2) Снимок РЭМ. Образец АФК, стабилизированный пиррофосфатом натрия

Эти данные согласуются со средним гидродинамическим размером частиц, исследованным с помощью лазерного светорассеяния (2-8 мкм). Аморфность полученных образцов была подтверждена результатами рентгенофазового анализа. Соотношение Са/Р было исследовано методом РСМА и находилось в пределах 1,33-1,67 для всех полученных образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-08-01473).

Особенности фотопревращений фенолов и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензоинона в присутствии органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид и наночастицы Au, Ag

Горбунова М.С., Саломатина Е.В., Гуленова М.В., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

В настоящее время TiO_2 анатазного типа рассматривается как наиболее эффективный и экологически чистый фотокатализатор в реакциях разложения органических загрязнителей воды и воздуха (фенолов и др.), многих бактерий. Его уникальные свойства TiO_2 обусловлены протеканием в нем под действием УФ-света реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ с квантовым выходом $\sim 15\text{-}20\%$. Существенное повышение степени разделения зарядов по этой реакции вплоть до 50% наблюдается в органо-неорганических сополимерах, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО). Однако общим недостатком как TiO_2 , так и сополимеров является их активация только лишь УФ-светом. Расширить рабочий диапазон длин волн таких материалов можно благодаря их легированию наночастицами (НЧ) благородных металлов. Целью работы явилось изучение и сравнение фотокаталитических свойств диоксида титана анатазной формы и материалов, содержащих ПТО, легированный НЧ Au или Ag, в органической полимерной матрице, в реакциях фотопревращения фенола, нитрофенола и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона. При однократной загрузке всех компонентов были получены твердые оптически прозрачные сополимеры, содержащие ПТО анатазного строения с размером ~ 6 нм, равномерно распределенные в органической полимерной матрице и химически связанные с ней, а также нанокомпозиты на их основе, модифицированные НЧ Au и Ag. Средний размер последних составляет 9 и 15 нм, соответственно. Материалы сохраняют уникальные оптические свойства ПТО, квантовый выход реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ в них $\sim 50\%$. Сополимеры и нанокомпозиты исследованы в качестве гетерогенных фотокатализаторов при фотопревращениях фенолов и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона. Показано, что все образцы, особенно модифицированные НЧ Au или Ag, проявляют высокую фотокаталитическую активность при УФ-воздействии. Установлено, что фотокаталитические превращения 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона в присутствии пленок приводят к следующим продуктам: 2-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинону (I), 5-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-2,3-эпокси-р-бензохинону (II), и продукту интрадиольного расщепления - 3,6-ди-трет-бутил-2-пирону (III). Все вышеуказанные продукты идентифицированы методом ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, выделены методом колоночной хроматографии, количественный анализ осуществлен методом газо-жидкостной хроматографии. Во всех случаях отмечается высокая конверсия исходного хинона.

Работа выполнена при поддержке ННГУ им. Н.И. Лобачевского (проект Н-47-99_2020-2021).

Биосовместимые покрытия для титановых имплантатов с бактерицидными свойствами

Гусейнова М.А.¹, Ходалева А.Н.¹, Смирнова Л.А.¹, Смирнова О.Н.¹
¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: MashaGuseinova@mail.ru

Одним из самых распространенных типов травм для человека является перелом кости. При сложных переломах часто прибегают к остеосинтезу. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке имплантатов на основе биodeградируемых полимерных материалов, однако в практике по-прежнему наиболее распространенным материалом является титан. На поверхности титановых имплантатов могут адсорбироваться болезнетворные бактерии, формируя токсичную биоплёнку (биообрастание), которая вызывает различные воспалительные процессы. В связи с этим актуальной является задача создания биосовместимых адгезионно прочных покрытий для титановых имплантатов, которые обладали бы бактерицидными свойствами. Целью работы является разработка биосовместимых биоактивных композиций с бактерицидными свойствами на основе полисахаридов и антибиотиков для предотвращения биообрастания титановых имплантатов и способа их нанесения на титановые пластины электрофоретическим методом. Определены оптимальные концентрации компонентов в растворе, (матрицы носителя из хитозана или хондроитинсульфата, антибиотика), природа растворителя, необходимые для получения биоактивных покрытий имплантатов с высокой адгезионной прочностью. Исследованы *in vitro* антибактериальные свойства композиций для покрытий по отношению к 2-м видам бактерий: *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*. Зона ингибирования превышает 24 мм, что свидетельствует о сильном бактерицидном эффекте. Изучена биodeградация образцов покрытий в виде пленок на лабораторных животных.

Разработан новый способ нанесения биоактивных, биосовместимых покрытий на поверхность титановых имплантатов – электрофоретическое осаждение. Данный метод обеспечивает формирование однородной защитной пленки на титановом имплантате любой сложной конфигурации, предотвращающей заселения его бактериями, а пролонгированное высвобождение антибиотиков в процессе ферментативной биодеструкции полисахарида внутри раны снижает риск его инфицирования.

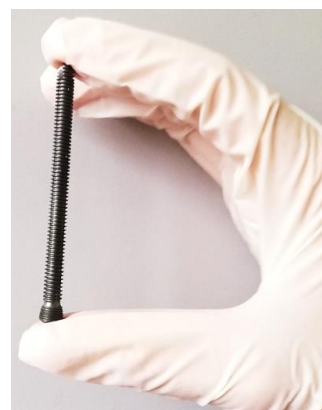


Рис. 1. Титановый винт с биоактивным покрытием

Применение метода байесовской дихотомии для индицирования порошковых рентгенограмм

Демидов Д.Н., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ig-aloe@mail.ru

Данная работа является продолжением исследований, направленных на разработку надежной и высокопроизводительной программы для автоматического индицирования порошковых рентгенограмм, основанной на байесовском подходе. Эта задача требует построения вероятностной модели процесса индицирования. Для этого, используя общее количество пиков на рентгенограмме и статистику по кристаллографическим базам данных, определяем априорную плотность вероятности нахождения теоретических пиков в данной точке рентгенограммы. Апостериорную плотность оцениваем по данным положений пиков и погрешностей их определения с учетом возможности случайного погасания пиков, их перекрывания и наличия примесей. Также на основе статистики по базам данных определяем априорную плотность в пространстве параметров элементарной ячейки. Для поиска ячеек используем метод дихотомии. Он заключается в рекурсивном разбиении пространства параметров на параллелепипеды. Для каждого параллелепипеда определяются интервалы возможных положений теоретических пиков. Полученная рентгенограмма сравнивается с экспериментальной, после чего, на основании некоторого критерия, параллелепипед либо отвергается, либо разбивается дальше. После определенного числа рекурсий ячейка, соответствующая оставшемуся элементу объема, принимается в качестве потенциального решения для индицирования.

В связи со сложностью поиска в 6-мерном пространстве для триклинной сингонии мы предварительно находим зоны – узловые плоскости в обратном пространстве, содержащие начало координат. Это позволяет сократить размерность поиска до 3-х. Нами разработана вычислительно экономичная процедура для оценки апостериорной вероятности того, что верная ячейка находится в заданном параллелепипеде в пространстве параметров. Показано, что эта величина представляет собой эффективный критерий на промежуточных этапах индицирования порошковой рентгенограммы по методу дихотомии. Особое значение имеет возможность использования нового критерия для поиска и оценки вероятности зон, так как в этом случае грамотный учет всей актуальной экспериментальной информации исключительно важен в связи с ее недостатком.

На данном этапе ведется разработка программы, основанной на методе байесовской дихотомии (для моноклинной и более высоких сингоний) и комбинации дихотомии и метода зон (для триклинной сингонии).

Новый полимерный композиционный материал на основе синтетических полимеров и природных наполнителей и технология его получения

Дмитриев К.Е., Мухин А.С.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: kirill1998d@gmail.com

Перчатки, упаковочные материалы, одноразовые медицинские приспособления имеют короткий срок применения, иногда исчисляющийся минутами. За последнее десятилетие на полигонах в Российской Федерации скопилось около 4 млн. т. полимерных отходов [1], а на переработку было направлено лишь малая доля из указанного количества, при этом материалы частично теряют свои первоначальные механические свойства. Вследствие этого, количество мусорных полигонов, забитых твердыми полимерными отходами, увеличивается ежегодно. Для решения данной задачи предлагается технология получения нового полимерного композиционного материала (ПКМ) для изготовления перчаток, способного биоразлагаться после срока использования с образованием экологически приемлемых веществ.

Технология опирается на методику производства маканых изделий. На первом этапе получали искусственный латекс 1,4-цис-полиизопрена, при этом в качестве эмульгатора использовали казеинат натрия. Далее изготавливали латексную композицию путем последовательного введения ингредиентов преимущественно в виде растворов или дисперсий: неионогенный ПАВ, вулканизирующую систему, а также вводились дисперсии природных наполнителей для стимулирования биоразложения полимерного композиционного материала после срока его эксплуатации. В качестве природных наполнителей предложены отходы деревообрабатывающей промышленности – древесная мука, а также отходы пищевой промышленности – кофейный жмых. В работе установлены соотношения всех компонентов для обеспечения требуемых свойств будущих маканых изделий. Используя специальные глазированные фарфоровые формы для макания, производили тонкопленочные изделия. Формы последовательно погружали с определенной скоростью в коагулянт и латексную композицию. В качестве коагулянта предложено использовать водный раствор хлорида кальция, позволяющий получать изделия с контролируемой толщиной, а также дополнительно облегчающий съем изделий с форм. После процедуры макания осуществляли вулканизацию изделий для увеличения прочностных показателей, производили отмывку изделий от водорастворимых компонентов и сушку. Применяя метод определения степени разложения полимеров в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях, показана потенциальная способность нового ПКМ к биодеструкции.

Список литературы

[1] Васильева Н.Г. // Вестник Казанского технологического университета. 2013 Т. 58. С. 156-157

**Получение сложных эфиров пентаэритрита и карбоновых кислот C₁₆-C₁₈.
Идентификация и некоторые физические свойства.**

Емельянов В.В., Фетисов Д.А., Красных Е.Л., Соколов А.Б.

ФГБОУ ВО «СамГТУ»

E-mail: dragonage2rus@mail.ru

В настоящее время растет спрос на синтетические смазочные материалы, полученные из возобновляемого сырья, вследствие постепенного истощения мирового нефтяного запаса.

Высокий интерес в данной области представляют собой смазочные материалы на основе сложных эфиров пентаэритрита и одноосновных карбоновых кислот. Данные соединения, благодаря строению углеродного скелета, содержащего четвертичный β-атом углерода в спиртовой части молекулы, обладают высокой гидролитической и термоокислительной стабильностью [1,2], а также низкими значениями давлений насыщенного пара, что сводит к минимуму потери веществ при испарении [3].

Эфиры на основе тетрапальмитатов и тетрастеаратов пентаэритрита, в отличие от более легких эфиров, являются твердыми веществами и могут быть использованы в качестве базы при изготовлении пластичных смазок.

Синтез эфиров был проведен методом азеотропной этерификации, при использовании ксилолов в качестве азеотропообразующего агента. Использование этой методики позволяет избежать осмоления реакционной массы, возникающей при прямой этерификации. Выделение эфиров было проведено методом перекристаллизации с использованием в качестве растворителя циклогексана. Полученные образцы эфиров имели чистоту не менее 99%.

Для обоих синтезированных образцов были определены:

- ИК-спектры эфиров, подтверждающие их структуру;
- температуры плавления, методом ДСК;
- температурно-вязкостные характеристики от температур плавления до 150С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00928.

Список литературы

- [1] Nur A.M.A., Robiah Y., Umer R., Nurin W.M.Z. // Tribology International. 2016. V. 93. P. 43.
- [2] Quinchia L.A., Delgado M.A., Reddyhoff T., Gallegos C. et al. // Tribol. Int. 2014. V. 69. P. 110.
- [3] Antonio Razzouk, Ilham Mokbel, Josefa Garc'ia, Josefa Fernandez, Nizar Msakni, Jacques Jose. // Fluid Phase Equilibria 260 (2007) 248–261.

Сравнение физико-химических свойств прямогонных дизельных топлив

Ефанова А.О., Киргина М.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: aoe4@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ) – углеводородное топливо, получаемое смешением нефтяной фракции (пределы выкипания 180-360 °С), легких газойлей, продуктов каталитического и термического крекинга. Целью данной работы является сравнительный анализ физико-химических свойств различных образцов прямогонного ДТ. В качестве исследуемых свойств были выбраны плотность, кинематическая вязкость и содержание серы в топливе. Полученные результаты были проверены на соответствие требованиям ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [1]. Результаты определения основных физико-химических свойств образцов ДТ представлены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты определения свойств образцов ДТ

Свойство	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
Плотность при 15 °С, кг/м ³	821,7	872,8	844,0	837,1
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,1476	29,7990	7,1748	3,9264
Массовая доля серы, мг/кг	2789	786	4709	5828

В соответствии с [1], содержание серы в ДТ допускается не более 2000 мг/кг для всех марок топлива. Допустимые значения кинематической вязкости при 20 °С варьируются в пределах 3,0-6,0 мм²/с для летней и межсезонной марок ДТ, 1,8-5,0 мм²/с для зимней марки и 1,5-4,0 мм²/с для арктического топлива. Норма плотности при 15 °С для летней и межсезонной марок ДТ составляет не более 863,5 кг/м³, для зимнего топлива не более 843,4 кг/м³, для арктической марки – не более 833,5 кг/м³. В ходе работы было установлено, что требованиям [1] по содержанию серы удовлетворяет только образец № 2. Кинематическая вязкость соответствует требованиям [1] только у образцов № 1 и 4 (соответствие для всех марок). По плотности образец № 1 удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко всем маркам топлива; образец № 4 соответствует нормам для всех марок, кроме арктической. Образец № 3 по плотности соответствует требованиям для летней и межсезонной марок топлива; образец №2 по плотности не соответствует требованиям [1]. Таким образом, использование образцов ДТ №№ 1, 3, 4 возможно в качестве товарных топлив только после удаления серы в процессе гидроочистки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ № 19-48-703025.

Список литературы

[1] ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 23 с.

Разработка технологии получения композиционных материалов с нанодобавками

Жанахова А.Н., Дыскина Б.Ш.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: neudachina.a@yandex.ru

Наиболее перспективным методом улучшения полимерных композиционных материалов является их модификация углеродными наноструктурными компонентами [1]. В настоящее время отсутствуют опытные разработки, на основе которых внесение, распределение и стабилизация дисперсии углеродных нанотрубок в полимерных композитах внедрялось бы в промышленной технологии. Разработка эффективных методов введения нанодобавок в структуру композита и определение степени их влияния на качественные показатели конечного продукта, а так же разработка аппаратно-технологических схем на текущий момент является актуальной и приоритетной задачей в области разработки современных материалов.

В данной работе исследовалось влияние углеродных нанотрубок на механические свойства углеродсодержащих композиционных материалов на основе графитовых наполнителей (графит марки ВПГ) и связующих смол (эпоксидная смола).

В результате исследования были получены полимерные графитсодержащие композиты с добавлением функционализированных нанотрубок методом контактного формования; проведены испытания на разрушающее напряжение при сжатии и изгибе (рис.1).

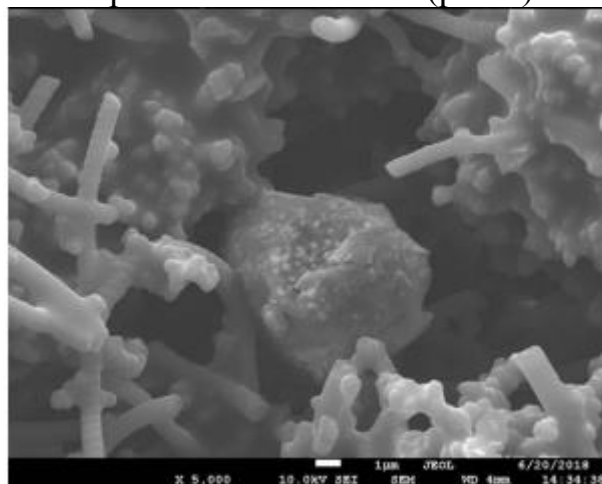


Рисунок 1 – SEM-изображение образца композита при увеличении 5000x

При добавлении ФУНТ в композит, увеличивается прочность на сжатие на 30% и прочность на изгиб на 16...17% по отношению к холостому образцу.

Список литературы

[1] Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник / А.А. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

Применение MOCVD для синтеза гибридных наноматериалов на основе МУНТ, декорированных наноразмерными покрытиями WC_{1-x} , TiC, MoOS

Забродина Г.С.¹, Вилков И.В.¹, Объедков А.М.¹, Кетков С.Ю.¹, Аборкин А.В.²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

²Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир, Россия
E-mail: kudgs@mail.ru

Технология MOCVD является перспективным инструментом для создания различных наноматериалов. К её достоинствам следует отнести однородность условий осаждения, возможности прецизионного контроля параметров синтеза, а также низкие температуры пиролиза прекурсоров. В настоящей работе методом MOCVD, с применением $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в качестве прекурсоров, были получены гибридные наноматериалы WC_{1-x} /МУНТ, MoOS/МУНТ, TiC/МУНТ соответственно. Гибридные наноматериалы представляют собой МУНТ, поверхности которых декорированы наноразмерными покрытиями, такими как наночастицы и сплошные нанопокрyтия. Получение подобных гибридных наноматериалов является актуальной задачей в связи с возможностью их использования в качестве упрочняющих добавок в алюминиевые сплавы. Синтез гибридных наноматериалов осуществлялся на разработанной нами установке (Рис. 1 (а)) согласно следующей методике. Навеска прекурсора помещалась на дно реактора, МУНТ в контейнере из стальной мелкоячеистой сетки помещались в зону печи пиролиза. В объеме реактора создавался вакуум, затем поднималась температура печи испарителя и пиролиза. Пары прекурсора, попадая в зону печи пиролиза, подвергались термическому разложению на поверхности МУНТ с образованием нанопокрyтий.

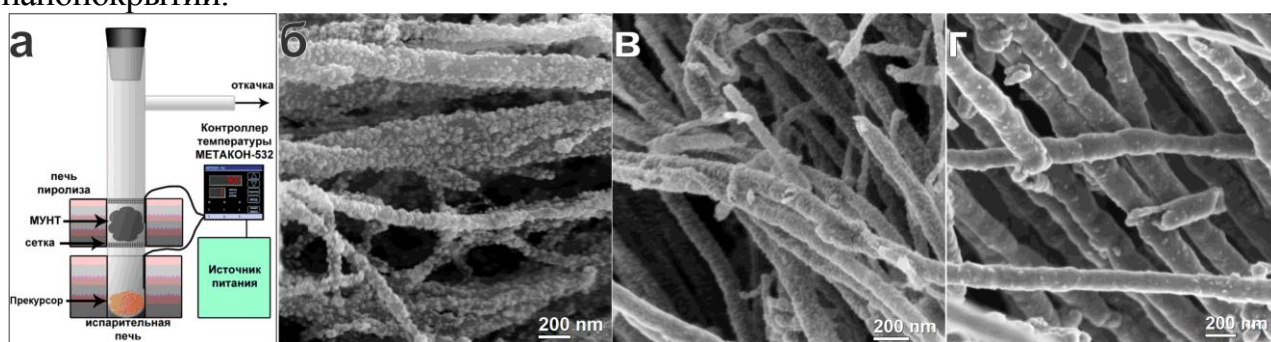


Рисунок 1. Схема установки синтеза гибридных наноматериалов методом MOCVD (а), СЭМ изображения гибридных наноматериалов: WC_{1-x} /МУНТ (б), MoOS/МУНТ (в), TiC/МУНТ (г)

Морфология, строение, химический и фазовые составы полученных гибридных наноматериалов были исследованы различными физико-химическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-79-10227), а также в рамках Государственного задания ИМХ им. Разуваева РАН (тема № 45.8).

Эластомерные материалы для эксплуатации в высокотемпературных условиях

Каблов В.Ф., Кочетков В.Г., Икрянникова В.В.

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, Волжский, Россия
E-mail: ikriannikova2011@yandex.ru

Актуальной задачей является разработка эластомерных материалов для изделий и покрытий газонефтедобывающего оборудования, строительных конструкций, военной техники, которые эксплуатируются в высокотемпературных условиях [1]. Одно из перспективных направлений решения этой задачи – использование в составе эластомерных композиций высокодисперсного наполнителя – белой сажи.

Целью работы являлось исследование влияния содержания наполнителя (белой сажи БС-100) на свойства эластомерных материалов. Объектом исследования являлась резиновая смесь на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащая серную вулканизирующую группу и 0-60 масс. ч. наполнителя. Испытания проводились на разрывной машине Shimadzu AG-X plus, дополнительно оснащенной термокамерой. Определялись физико-механические показатели образцов при комнатной температуре и в условиях нагрева в термокамере до 50 и 150 °С. Для оценки огне- и теплостойкости образцов определялись следующие параметры: плотность, зависимость температуры на необогреваемой стороне образца (T_{30}) при одностороннем прогреве от содержания наполнителя (время прогрева 30 с) от содержания белой сажи, коксовое число (600 °С, 30 мин.). Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов

Шифр образца	Содержание белой сажи	Плотность (ρ), кг/м ³	T_{30} °С	Коксовый остаток
БС0	0	908	56	0,030
БС10	10	946	59	0,055
БС20	20	1012	45	0,100
БС30	30	1054	43	0,245
БС40	40	1084	55	0,279
БС50	50	1117	44	0,318
БС60	60	1118	40	0,319

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1802.2020.3) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012-2016 гг.

Список литературы

[1] В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, А.Г. Лапина, В.В. Пудовкин // Russian Engineering Research. - 2017. - Vol. 37, No. 12. - С. Р. 1059-1061.

**Оценка возможности использования прямогонного дизеля
в качестве товарного топлива**

Керн Р.Е.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Email: regina.kern98@gmail.com

Уровень потребления дизельного топлива с каждым годом увеличивается. Его используют в качестве горючего для котельных, при термической обработке металлов, а также в качестве топлива для многих видов транспорта. В связи с этим важно увеличивать объем выпускаемого дизельного топлива, сохраняя и улучшая его качество.

Цель данной работы – оценить возможность использования образца прямогонного дизельного топлива (ПД) в качестве товарного топлива. Для исследования был выбран образец ПД, характеристики которого оценивались на соответствие требованиям ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [1].

Исходя из результатов определения фракционного состава (табл. 1) и кинематической вязкости при 20 °С (3,7884 мм²/с), исследуемый образец соответствует марке А (арктическое). Также была определена плотность исследуемого образца при 15 °С, значение которой составило 838,1 кг/м³, что соответствует марке 3 (зимнее). По цетановому индексу (46,8 пункта) исследуемый образец соответствует требованиям [1] для всех марок. По итогам определения низкотемпературных свойств ПД (табл. 2), исследуемый образец соответствует только летней марке дизельного топлива.

Табл. 1. Фракционный состав ПД

н.к.	Доля отгона, % об.								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Температура, °С								
140	154	178	198	235	260	279	303	324	355

Табл. 2. Низкотемпературные свойства ПД

Температура помутнения	Предельная температура фильтруемости	Температура застывания
°С		
-8	-8	-37

Исходя из вышесказанного, исследуемый образец ПД применим в качестве товарного топлива. Но ввиду полученных результатов по низкотемпературным свойствам, его допускается использовать только в летних условиях (температура окружающего воздуха -5 °С и выше).

Список литературы

[1] ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 23 с.

Изучение зависимости свойств тонких пленок метилфеофорбида а от условий их роста

Коптяев А.И.¹, Сачков Ю.И.², Федосеев А.Н.², Рычихина Е.Д.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: akisuct@gmail.com

Феофорбиды – ближайšie аналоги природного хлорофилла, получаемые из природных источников – на сегодняшний день широко применяются для флюоресцентной диагностики на наличие опухолей, фотодинамической терапии рака и других новообразований. Благодаря своим замечательным свойствам эти соединения потенциально применимы в тонкопленочных органических фотовольтаических устройствах в качестве фотоактивного слоя. Исследованы физические свойства пленок метилфеофорбида а, полученных методами spin- и drop-coating при различных режимах процесса. Образцы заметно различаются по спектральным (рис. 1), морфологическим и проводниковым (табл. 1) характеристикам. Все полученные образцы обладают фоточувствительностью.

Таблица 1. Электрические параметры полученных пленок.

Метод нанесения	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$, S/cm	E_{act} , эВ
Drop-coating	1.2×10^{-10}	0.55
Spin-coating	8.6×10^{-12}	2.50

Поверхность образцов исследована с применением атомно-силового микроскопа и интерферометра белого света. Наилучшие сплошность и однородность толщин пленок получены с применением в качестве растворителя толуола.

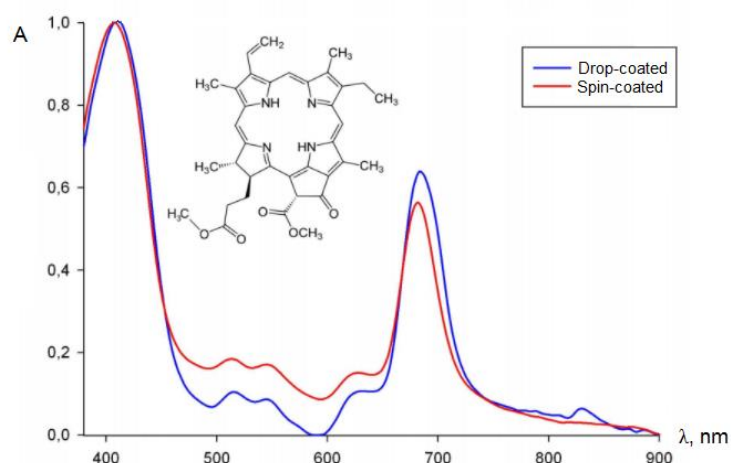


Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленок феофорбида а.

Таким образом, свойства тонких пленок метилфеофорбида а значительно зависят от условий их роста. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-13-00285).

Термоокислительный распад углеводных конъюгатов *n*-аминоацетанилида в инертных средах

Корепанова Я.С., Черепанов И.С.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

E-mail: cherchem@mail.ru

Углевод-аминные конъюгаты (N-гликозиламины) являются важными интермедиатами биологических процессов, основным направлением превращений которых является их распад, в том числе термический и термоокислительный с образованием реакционноспособных интермедиатов. Последнее обстоятельство с практической точки зрения открывает возможность разработки на основе N-гликозиламинов антиокислительных агентов [1] для фармацевтической, пищевой, топливной и полимерной промышленности. В настоящей работе выполнен синтез и изучены процессы термодеструкции аминоконъюгатов *D*-глюкозы и *D*-маннозы с *n*-аминоацетанилидом в инертных средах в условиях свободной аэрации.

Синтез целевых продуктов проводился по методике [2], твердые препараты в виде 1% суспензии в минеральном масле и 1% твердого раствора в KBr-матрице подвергались термоокислительному стрессу в течение 4 часов. Для возможности регистрации ИК-Фурье спектров суспензии наносились на подложки из бромида калия, образцы в KBr-матрице исследовались в виде таблеток диаметром 1 см.

Показано, что механизмы термораспада в обоих типах систем являются одноступенчатыми, включающими перегруппировку Амадори, элиминирование свободного амина и дальнейшую трансформацию образующихся на начальных стадиях углеводных интермедиатов. Обеспечивая возможность первых этапов термоокислительной деструкции за счет достаточной основности, *n*-аминоацетанилид в условиях эксперимента существенной трансформации не претерпевает, поскольку опережающий распад углеводных структур, вероятно, в принятых условиях более выгоден.

Установлено также, что минеральное масло в суспензии аминоконъюгата на основе *D*-маннозы практически не подвергается окислению, в связи с чем полученные результаты могут быть полезны при разработке методов синтеза антиокислительных агентов для защиты полимеров и масел. В настоящее время нами ведутся исследования в направлении изучения процессов окислительного термораспада аминоконъюгатов для более длительных временных интервалов, запас антиоксидантной способности в которых может обеспечиваться также *n*-аминоацетанилидом как производным *n*-фенилендиамина.

Список литературы

[1] Кулаков И.В. // Известия АН РК. Серия химическая. 2008. №4. С. 58-61.

[2] Черепанов И.С. // Химия и технология органических веществ. 2020. №3. С. 71-78.

Применение сополимеров стеарилметакрилата-глицидилметакрилата в качестве комплексной присадки для современного дизельного топлива

Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.
ННГУ им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

В настоящее время для стран с холодными зимами, в том числе и для России, весьма важна и актуальна проблема улучшения низкотемпературных свойств современных гидроочищенных дизельных топлив (ДТ). Для решения возникающих при пониженных температурах технических проблем применяются специальные полимерные добавки – депрессорные присадки (ДП). В качестве ДП предложено использовать сополимеры стеарилметакрилата (СМА) с глицидилметакрилатом (ГМА).

Сополимеры синтезированы методом контролируемой радикальной полимеризации с использованием каталитической системы на основе комплекса бромида меди (I) и трис[(2-пиридил)метил]амина в широком диапазоне мономерных смесей. Исследовано влияние сополимеров различного состава и молекулярной массы на низкотемпературные и термоокислительные свойства ДТ.

Сополимеры, имеющие молекулярную массу 25000-80000, вовлекались в ДТ в концентрации 200-1600 ppm. Установлено улучшение низкотемпературных свойств ДТ с присадками на основе СМА-ГМА. Наблюдается влияние данных сополимеров не только на температуру застывания, но и на предельную температуру фильтруемости ДТ, которая является одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик современного ДТ. Максимальный депрессорный эффект составил 14°C для температуры застывания и 9°C в случае предельной температуры фильтруемости при вовлечении сополимера СМА-ГМА состава 38/62 мол.% и молекулярной массой 60000 в ДТ при концентрации 400 ppm. Исследование термоокислительных свойств ДТ, ДТ с сополимерами СМА-ГМА, и с товарной присадкой Dodiflow, показало, что сополимеры СМА-ГМА улучшают термоокислительные свойства современного ДТ. При сравнении влияния молекулярной массы сополимеров СМА-ГМА наблюдается улучшение химической стабильности топлива с увеличением молекулярной массы сополимера.

Синтезированные сополимеры СМА-ГМА могут быть рекомендованы к использованию в качестве комплексной присадки, улучшающей как низкотемпературные, так и термоокислительные свойства современного дизельного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00150)

**Ингибитор сероводородной коррозии на основе отходов производства
N-(2-гидроксиэтил) пиперазина**

Леонтьева М.Е., Демидова Ю.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: mevgenevna@bk.ru

Целью настоящей работы является синтез нового эффективного ингибитора сероводородной коррозии и наводороживания оборудования на основе промышленных отходов.

Коррозионные процессы протекают везде, начиная с объектов приема и хранения сырья и до объектов отгрузки товарных продуктов. В связи с возрастанием добычи сернистых нефтей в последние годы приобретает все большее значение проблема сероводородной коррозии. Растворенный в воде сероводород в присутствии кислорода или диоксида углерода, приводит к наводороживанию металла и, как следствие, к формированию трещин в металле. Для защиты внутренних поверхностей технологического оборудования получили широкое применение ингибиторы различного рода, представляющие собой азотсодержащие органические поверхностно-активные соединения.

Так, для синтеза основ ингибитора коррозии в нефтеперерабатывающей промышленности могут быть использованы отходы производства N-(2-гидроксиэтил) пиперазина (НЕР), обладающие достаточно высоким содержанием атомов азота.

В ходе настоящей работы на основе кубового остатка производства НЕР (с содержанием оксиэтильных производных до 80-85%) и таллового масла получен ряд образцов ингибитора сероводородной коррозии. Полученные образцы были проанализированы на защитный эффект (Z , %). На основе экспериментальных данных была выявлена зависимость ингибирующей способности образцов от их гидрофильно-гидрофобных свойств и изучены закономерности применения синтезированных продуктов в водных средах.

Анализ состава продуктов цеоформинга н-пентана и н-гексана

Лукьянов Д.М., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Томск, Россия

E-mail: dml4@tpu.ru

Цеоформинг – процесс переработки относительно легких углеводородов с использованием цеолитного катализатора с целью повышения октанового числа. Целью данной работы является анализ составов продуктов цеоформинга н-пентана и н-гексана, полученных в интервале температур процесса 375-425 °С. Для анализа были использованы данные о составах продуктов цеоформинга н-пентана и н-гексана, полученные с использованием метода газожидкостной хроматографии. В таблице 1 приведены данные о массовом содержании индивидуальных и объединённых компонентов в полученных продуктах.

Таблица 1 – Составы продуктов цеоформинга н-пентана и н-гексана, % мас.

Компонент	Пентан			Гексан		
	375 °С	400 °С	425 °С	375 °С	400 °С	425 °С
бутаны	17,403	11,623	13,862	15,474	16,771	14,048
н-пентан	35,421	0,133	8,201	0,000	0,000	0,000
изопарафины C ₆ -C ₈	23,662	17,671	11,962	43,511	29,229	16,903
бензол + толуол + ксилолы	10,158	19,074	13,985	13,764	19,692	32,758
олефины C ₆₊	1,472	17,229	5,858	2,427	7,263	8,259
изопарафины C ₉₊	3,458	13,946	22,621	4,834	8,449	6,699
н-парафины C ₉₊	0,681	7,523	12,595	3,971	6,182	8,225

Из полученных результатов можно заключить:

1. С ростом температуры процесса выход бутанов относительно постоянен, как для н-пентана, так и н-гексана.

2. В ходе процесса образуются изопарафины C₅-C₈. С увеличением температуры процесса их содержание в продуктах уменьшается. При температуре 375 °С изопарафины C₆-C₈ являются основным продуктом переработки н-гексана.

3. С ростом температуры процесса содержание ароматических соединений в продуктах переработки н-гексана увеличивается. Содержание ароматических соединений в продуктах переработки н-пентана проходит через максимум при температуре 400 °С.

4. При температуре 425 °С образование изопарафинов C₉₊ – основное направление превращения пентана. Увеличение выхода веществ этой группы может происходить за счёт более полной конверсии олефинов C₆₊ при повышении температуры от 400 °С до 425 °С.

5. С ростом температуры увеличивается выход н-парафинов C₉₊.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства сложных оксидов в системах Sr-Pr- Co-O

Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
 Уральский Федеральный Университет им. первого президента России Б.Н.
 Ельцина, Екатеринбург, Россия
 E-mail: anastasia_maklakova@mail.ru

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, -Me – щелочноземельный металл, Me/ - 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью данной работы явились изучение кристаллической структуры сложнооксидных соединений, образующихся в системе Pr-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CeIRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». По глицерин-нитратной технологии были синтезированы оксиды $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$, $x=0.1-0.6$ и $Sr_{2-y}Pr_yCoO_{4-\delta}$, $y=0.8, 1.0, 1.2$. Согласно результатам РФА установлено, что в системе Pr-Sr-Co-O образуется два ряда твёрдых растворов: $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.1 \leq x \leq 0.5$, $Sr_{2-y}Pr_yCoO_{4-\delta}$ при $0.8 \leq y \leq 1.2$. В системе Gd-Sr-Co-O образуются однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ при $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ - при $0.8 \leq y \leq 1.2$.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов лантанида наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию образцов при комнатной температуре определяли с помощью дихроматометрического титрования. Для образцов состава $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$), $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.5$) построены зависимости содержания кислорода на воздухе от температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90058\19

Сравнение структурно-группового состава сырья и продуктов цеоформинга дизельной фракции

Мартьянова Е.И., Богданов И.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: martyanova.1999@yandex.ru

Обширная территория Российской Федерации подразумевает использование моторных топлив в различных климатических условиях, в частности в условиях низких арктических температур. На низкотемпературные свойства топлив оказывает влияние содержание в их составе углеводородов различного строения, поэтому при реализации процессов облагораживания топлив важно контролировать состав как сырья, так и получаемых продуктов. Авторами на лабораторной каталитической установке был реализован процесс безводородного облагораживания прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе КН-30 при температурах процесса 375 °С (ПР375) и 475 °С (ПР475). Целью данной работы является сравнение структурно-группового состава сырья и продуктов цеоформинга дизельной фракции. Структурно-групповой состав определялся согласно методике, представленной в [1]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

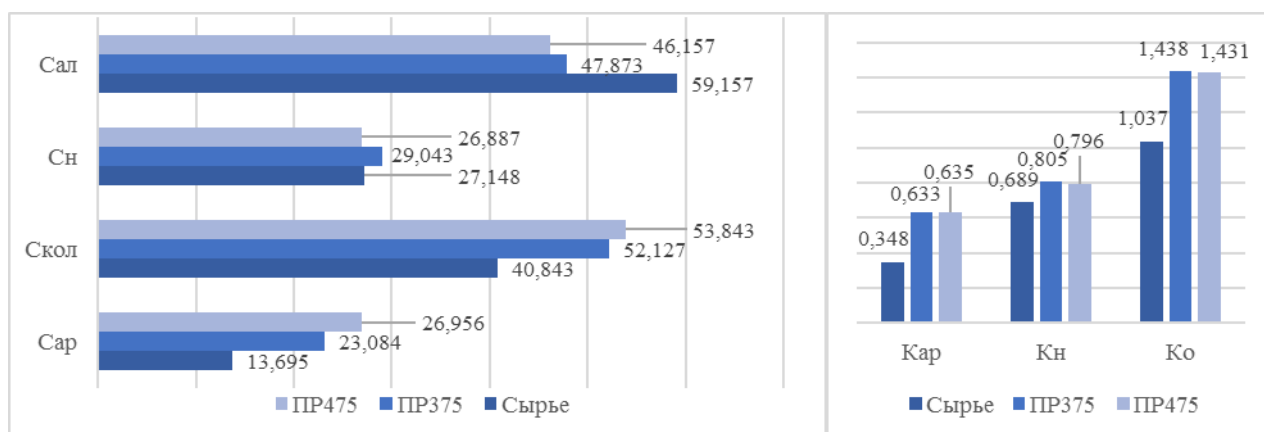


Рис. 1 Структурно-групповой состав сырья и продуктов облагораживания на цеолите, где Сар – доля углерода в ароматических кольцах, % мас.; Сн – доля углерода в нафтеновых структурах, % мас.; Скол – доля углерода в кольчатых структурах, % мас.; Сал – доля углерода в алкильных заместителях, % мас.; Кар – среднее число ароматических колец; Кн – среднее число нафтеновых колец; Ко – среднее общее число колец

Из полученных результатов можно видеть, что с ростом температуры процесса растет среднее число колец в молекуле и содержание доли углерода в кольчатых в т.ч. ароматических структурах и снижается содержание углерода в алкильных заместителях в составе получаемого продукта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Список литературы

[1] ASTM D3238-2017a «Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method».

Оценка влияния добавления толуола на эффективность действия депрессорной присадки

Морозова Я.П., Богданов И.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: yanamorozovaa@mail.ru

Использование депрессорных присадок на сегодняшний день является одним из наиболее широко применяемых и экономически выгодных способов улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив (ДТ). Однако данный способ не универсален, поскольку эффективность депрессора напрямую зависит от углеводородного состава топлива [1]. Целью данной работы является исследование влияния увеличения содержания ароматических углеводородов в ДТ (на примере толуола) на эффективность действия депрессорной присадки. В ходе работы были определены предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания для смеси образец ДТ + присадка (Ad) и смесей образец ДТ + присадка (Ad) + толуол (Т) в различных концентрациях (% об.). Результаты представлены на рис. 1.

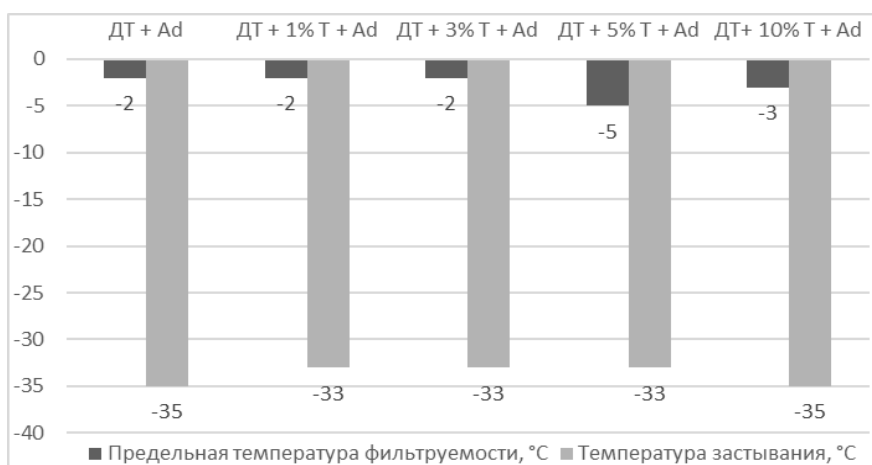


Рис. 1. Результаты определения низкотемпературных характеристик смесей

Согласно полученным результатам добавление толуола оказывает положительное влияние на эффективность присадки в отношении ПТФ и отрицательное влияние в отношении температуры застывания, что согласуется с представлениями о механизме действия депрессорных присадок. Улучшение температуры застывания при добавлении 10 % об. толуола объясняется хорошими низкотемпературными свойствами толуола, доля которого в смеси становится значительной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Список литературы

- [1] Богданов И.А., Морозова Я.П., Никонова Н.П., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 3. С. 10-16.

Исследование фотохимической стабильности тонких плёнок слоистых перовскитов $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ с различным составом ($n=1-3$)

Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б.

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

E-mail: nemyginaelizaveta@yandex.ru

В настоящий момент стабильность гибридных перовскитов (ГП), используемых в качестве светопоглощающих материалов в перовскитных солнечных элементах, является наиболее актуальной проблемой в данной области. Гибридные галогеноп्लомбаты $APbX_3$ обладают плохой устойчивостью к атмосферной влажности и солнечному излучению, что серьезно затрудняет их промышленное внедрение в производство. Напротив, двумерные (2D) слоистые перовскиты ($A_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$) демонстрируют большую устойчивость к влажности, но в литературе недостаточно данных об их фотостабильности. Поэтому целью данной работы стало исследование фотостабильности тонких плёнок слоистых перовскитов $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (где $MA = CH_3NH_3$, $BA = C_4H_9NH_3$) с различным количеством слоёв ($n = 1, 2, 3$) под воздействием видимого излучения ($\lambda = 465$ нм, мощность 330 мВт/см²). Плёнки трёхмерного (3D) перовскита $MAPbI_3$, были исследованы в тех же условиях и использовались в качестве образцов сравнения. Облучение проводили в инертной атмосфере аргона, а также в среде неполярного растворителя (декана) для проведения дополнительного анализа растворимых в декане продуктов распада перовскитов при помощи спектроскопии поглощения. При облучении тонких пленок $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ было обнаружено, что их морфология претерпевает значительные изменения с образованием большого числа пор и трещин. При этом глубина разрушения увеличивается с уменьшением n , а плёнки $MAPbI_3$ проявляют наибольшую стабильность. При облучении плёнок в неполярном растворителе образуется смесь молекулярного иода и полииодида, что подтверждается спектрами поглощения декана. Уменьшение содержания бутиламмония в составе перовскита приводит к росту интенсивности пика поглощения I_2 и уменьшению пика поглощения трииодида, который отсутствует у плёнок $MAPbI_3$. Метод рентгенофазового анализа показал воспроизводимое снижение интенсивности всех рефлексов плёнок слоистых перовскитов после облучения на дифрактограммах, без появления пиков новых фаз (напр. PbI_2). При этом более глубокие разрушения морфологии пленок происходят в среде декана (по сравнению со средой аргоном). Важно также отметить, что в отсутствии света, пленки 2D перовскитов остаются стабильными в среде декана, даже при длительном нагреве при 70°C .

Таким образом, в данной работе экспериментально была подтверждена меньшая стабильность плёнок слоистых перовскитов к фотохимической деградации по сравнению с трехмерными аналогами (например, $MAPbI_3$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73-30022).

Дифосфиновые комплексы кобальта с заместителями (Ph,Ph), (Ph,Bn), (Ph,PhPh) в реакции восстановления кислорода в протонообменных мембранных топливных элементах

Низамеева Г.Р.¹, Низамеев И.Р.^{1,2}, Нефедьев Е.С.¹, Кадиров М.К.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²ИОФХ им. А.Е. Фрбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: guliya.riv@gmail.com

Одним из самых известных видов альтернативных источников энергии является водородная энергетика. И водородные топливные элементы считаются будущим мировой энергетики благодаря своей эффективности и экологической безопасности. Наибольший интерес вызывают протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ). Основные реакции, которые протекают в таких топливных элементах, это каталитические реакции окисления водорода и восстановления кислорода. В ходе данной работы были разработаны и исследованы новые дифосфиновые катализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) - $[\text{Co}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+} \cdot 2[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+} \cdot 2[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{Co}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{PhPh}}_2)_2]^{2+} \cdot 2[\text{BF}_4]^-$ на углеродной подложке Vulcan XC-72. В качестве сокращенных обозначений для этих комплексов будем использовать Co(Ph,Ph), Co(Ph,Bn), Co(Ph,PhPh) соответственно. Для изучения механизма РВК были получены вольтамперограммы восстановления кислорода, с использованием вращающегося стеклоглеродного дискового электрода, модифицированного катализаторами Co(Ph,Ph), Co(Ph,Bn), Co(Ph,PhPh) (рис.1).

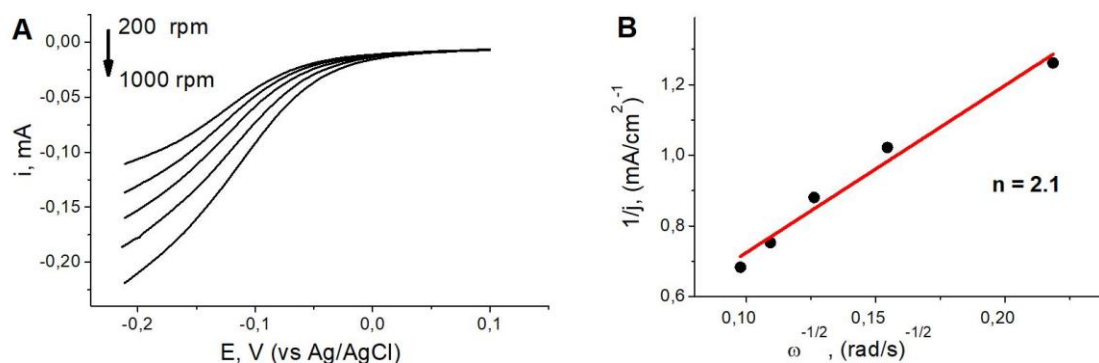


Рис. 1. Кривые ток-потенциал для восстановления O_2 на вращающемся стеклоглеродном дисковом электроде, модифицированном катализатором Co(Ph-Ph)/C (А), и соответствующий график Коутецкого-Левича (В) обратной плотности тока вращающегося диска в зависимости от обратного квадратного корня скорости вращения.

Количество переносимых электронов за один каталитический цикл РВК равен примерно 2 для Co(Ph-Ph)/C (рис. 1) и Co(Ph-Bn)/C. Таким образом, O_2 здесь, в основном, восстанавливается двумя электронами и двумя протонами до H_2O_2 .

Ориентированные наносети никеля и его субмикронные волокна как основа прозрачного электропроводящего покрытия

Низамеев И.Р.^{1,2}, Низамеева Г.Р.², Кадилов М.К.^{1,2}

¹*ИОФХ им. А.Е. Фрбзуова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: irek.rash@gmail.com

В работе демонстрируется метод нанесения ориентированной никелевой сетки на поверхность стекла. Метод основан на химическом восстановлении соли никеля. Формование и ориентация полученной системы осуществляется с помощью мицеллярного шаблона из поверхностно-активного вещества и магнитного поля. Субмикронные никелевые волокна используются для придания единства множеству индивидуально ориентированных доменов никелевых наносетей. В результате получается одно проводящее покрытие на поверхности стекла, обладающее прозрачностью в оптическом диапазоне. Проведены исследования структуры, химического состава, морфологии и электропроводности разработанного покрытия.



Рис. 1. Прозрачное покрытие на стекле, созданное на основе ориентированных наносетей никеля и его субмикронных волокон (иллюстрация концепции).

Методом атомно-силовой микроскопии было показано формирование на стекле ориентированной сетки никеля из нанопроволок с соотношением сторон более 300 : 1. Нанопроволоки имеют ширину 30-40 нм и высоту несколько нанометров. Элементный состав и кристаллическая структура нанопроводов и субмикронных волокон подтвердились на просвечивающем электронном микроскопе с помощью EDX приставки и режима микродифракции электронов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00345.

Н-парафины как усилители действия депрессорных присадок

Орлова А.М.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: orlovaalina41@gmail.com

Эффективность действия депрессорных присадок в значительной степени зависит от углеводородного состава дизельного топлива (ДТ) и его характеристик [1]. Прямогонное ДТ обладает различной приемистостью к депрессорам, что объясняется механизмом действия данных присадок с различными классами углеводородов.

В ходе работы был исследован образец прямогонного ДТ и его смеси с низкотемпературной присадкой (G) и различной добавочной концентрацией н-парафинов (П) – 0,1 % мас. и 0,25 % мас. Присадка использовалась в концентрациях, рекомендованных производителем (0,26 мл присадки на 100 мл образца). Предельная температура фильтруемости (ПТФ) определялась согласно [2], температура застывания (T_3) определялась согласно [3]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

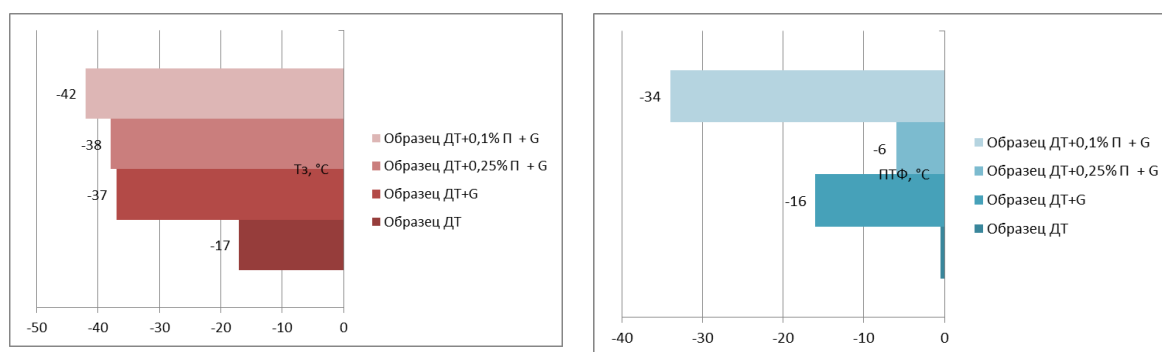


Рис. 1. Результаты определения низкотемпературных свойств исследуемых смесей

Как видно из рис. 1, добавление небольшого количества тяжёлых н-парафинов в смесь ДТ + присадка усиливает эффект действия депрессора в отношении ПТФ на 18 °С, в отношении T_3 на 5 °С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ № 19-48-703025.

Список литературы

- [1] Богданов И.А., Морозова Я.П., Никонова Н.П., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 3. С. 10-16.
- [2] ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. Москва: Стандартинформ, 1992. 16 с.
- [3] ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». Москва: Стандартинформ, 2006. 9 с.

Комплексы наночастиц серебра, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном, с антибиотиком эритромицином

Плющенко А.В.¹, Гаркушина И.С.¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anutta999@mail.ru

Исследования показали, что наночастицы серебра (НЧ-Ag) в сочетании с различными антибиотиками проявляют синергетический эффект в отношении ряда микроорганизмов [1]. Для разработки комплексных лекарственных средств, обладающих повышенной антимикробной активностью, необходимым является изучение взаимодействий НЧ-Ag и антибиотиков. НЧ-Ag, полученные в присутствии антибиотика эритромицина (ЭМ) без использования дополнительного стабилизатора, были устойчивы не более 3-х суток. Поэтому были получены комплексы ЭМ с НЧ-Ag, стабилизированными поли-N-винилпирролидоном (ПВП), путем проведения реакции (1) синтеза НЧ-Ag в присутствии ЭМ и ПВП с различной молекулярной массой (ММ): 10000, 29000 и 55000 Да. Концентрации ЭМ, ПВП и Ag составляли 0.005 масс.%. Полученные дисперсии комплексов ЭМ-Ag/ПВП были устойчивы в течение по меньшей мере одного месяца вне зависимости от ММ ПВП.



Методом УФ- и видимой спектрофотометрии было исследовано влияние ММ ПВП на спектральные характеристики дисперсий комплексов (рис. 1). Наблюдалось изменение интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) НЧ-Ag в зависимости от ММ ПВП. Интенсивность полосы ППР была минимальной для системы, содержащей ПВП с ММ 29000 Да.

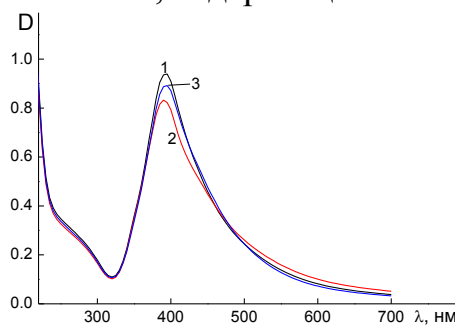


Рис. 1. Спектры поглощения дисперсий комплексов ЭМ-Ag/ПВП с ММ ПВП 10000 (кривая 1), 29000 (кривая 2) и 55000 Да (кривая 3)

Таким образом, ММ ПВП оказывала влияние на спектральные характеристики комплексов, что может свидетельствовать о различии в межмолекулярных взаимодействиях, реализуемых при их формировании. Можно полагать, что комплексообразование НЧ-Ag, стабилизированных ПВП, с антибиотиком ЭМ реализовывалось за счет взаимодействия ЭМ как с молекулами ПВП, так и с НЧ-Ag.

Список литературы

[1] Jamaran S., Zarif B. // Open Journal of Ecology. 2016. Т. 6. С. 452-459.

Исследование морфологии поверхности кальцийфосфатных покрытий, полученных методом электрохимического осаждения

Пономарева Д.В., Зейналова С.З., Тимощук Е.И.

*АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита», Москва, Россия
E-mail: dponomareva@niigrafit.org*

Для улучшения остеоинтеграции имплантируемых изделий, применяемых в травматологии и ортопедии, а также челюстно-лицевой хирургии, необходимо нанесение биоактивных покрытий. К покрытиям предъявляются следующие требования: биосовместимость, отсутствие канцерогенности, токсичности, наличие остеоиндуктивного, остеокондуктивного потенциала, а так же адгезии к поверхности имплантируемого изделия. Одними из широко используемых материалов для создания покрытий является группа кальцийфосфатов, в том числе гидроксиапатит, которые активно используются при изготовлении имплантатов на основе титана и его сплавов. В рамках экспериментальных работ, выполняемых в АО «НИИГрафит», покрытия на основе кальцийфосфатов наносили методом электрохимического осаждения на пористый открытоячеистый углеродный материал, прочностные характеристики которого сопоставимы с характеристиками трабекулярной кости человека. Процесс проводили при варьировании силы тока от 100 до 400 мА, в растворе электролита, содержащего ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} . По результатам проведенных исследований было установлено, что покрытия на основе кальцийфосфатов детектировались во всем объеме исследуемого образца. Морфология поверхности полученных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 1 видно, что покрытие состоит из кристаллической и аморфной фазы, при этом кристаллическая фаза преобладает. Кроме того, на некоторых образцах были обнаружены полые цилиндрические структуры, что, скорее всего, связано с выделением водорода в процессе формирования слоя кальцийфосфата. Также, было отмечено, что добавление перекиси водорода (концентрация 37 %) позволяет уменьшить газообразование в процессе электролиза и исключить формирование вышеупомянутых структур.

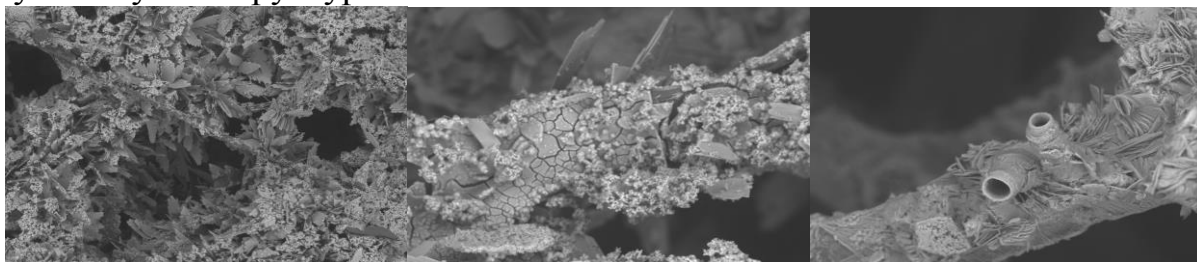


Рис. 1. СЭМ снимки образцов с покрытием, включающем гидроксиапатит

Исходя из вышесказанного следует, что использование метода электрохимического осаждения является перспективным для нанесения кальцийфосфатных покрытий на углеродные материалы.

Фотокаталитическая активность полититаноксид-содержащих терполимеров в реакциях разложения органических красителей

Рябкова О.А., Саломатина Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: riabkova_oa@mail.ru*

В настоящее время одним из самых распространённых фотокатализаторов является порошкообразный TiO_2 . Его высокая реакционная способность в разложении органических и неорганических загрязнителей связана с образованием активных форм кислорода и свободных радикалов при разрыве связи Ti-O в процессе фотохромного перехода $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$. Эти частицы преобразуют загрязнители в продукты с меньшей молекулярной массой и разлагают их на более простые и нетоксичные продукты - H_2O , CO_2 и минеральные кислоты [1]. Следует отметить, что квантовый выход порошкообразного TiO_2 не превышает 20%, что в значительной мере связано с размерными характеристиками частиц и рассеянием на них света.

Целью работы явилось получение оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров, содержащих полититаноксид (ПТО) в наноструктурированной форме и изучение их фотокаталитических свойств.

Получен ряд органо-неорганических терполимеров с оптической прозрачностью более 90%, содержащие наноструктурированные привитые цепи ПТО, звенья 2-гидроксиэтилметакрилата и третьего винилового мономера. По данным рентгенофазового анализа цепи ПТО характеризуются анатазной аллотропной модификацией с размером частиц менее 100 нм [2]. Терполимеры изучены как фотокатализаторы в реакциях разложения азокрасителей. Максимальная глубина разложения красителей составляет 70% за 4 часа УФ-облучения при использовании терполимера со звеньями акрилонитрила и в несколько раз превышает фотоэффективность традиционного TiO_2 . Принципиально важным является активность материала в разложении пальмитиновой кислоты, имитирующей загрязнения, осаждающиеся из воздуха на различные поверхности. Совокупность результатов показывает перспективность терполимеров в качестве новых фотокатализаторов для очистки воды и создания активных покрытий различных поверхностей с самоочищающимися свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-33-90166).

Список литературы

- [1] S. Yurdakal, V. Loddo, V. Augugliaro, H. Berber, G. Palmisano, L. Palmisano // J. Catal. 2007. V. 9. P. 129
[2] О. Рябкова, Е. Саломатина, Л. Смирнова // Перспективные материалы. 2018. Т. 8. С. 52-61

Система химически обогреваемого редуцирования

Седов В.А., Боков А.И., Амосов А.А.

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

E-mail: airbox200@gmail.com

Безопасность транспорта природного газа и надёжность газотранспортного оборудования неразрывно связаны с постоянным контролем физико-химических параметров транспортируемой среды. В целях контроля необходимо проводить регулярные испытания природного газа по ряду показателей, при этом особое значение имеют испытания, проводимые после ремонтных работ. Основной сложностью проведения таких работ является организация отбора проб, обеспечивающая достоверность получаемых результатов. Так, согласно ГОСТ 31370-2008 «Газ природный. Руководство по отбору проб» при реализации прямого метода отбора проб необходимо обеспечить нагрев анализируемого газа не менее, чем на 10 °С выше температуры источника. На данный момент для отечественной газовой промышленности остаётся нерешённой проблема создания обогреваемого мобильного редуцирующего устройства, способного нейтрализовать конденсационные процессы в результате эффекта Джоуля-Томсона.

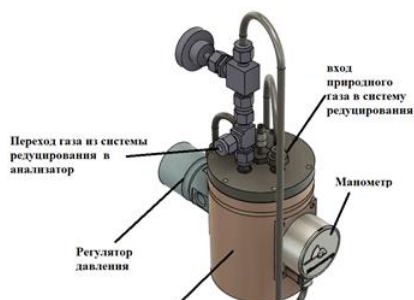


Рис. 1. Обогреваемый редуктор газа



Рис. 6. Газопроводящие элементы конструкции

В рамках настоящей работы разработана неэлектрическая система химически обогреваемого редуцирования, которая выполняется в мобильном исполнении и позволит проводить пробоотбор для выполнения испытаний природного газа в любой точке газотранспортной системы. Общий вид устройства представлен на рисунке 1. С целью обеспечения быстрого нагрева редуктора и манометра через стенки реактора было решено при изготовлении теплопроводящих частей, не контактирующих с газом, применить медь в качестве основного конструкционного материала. При этом, все трубки теплообменников, крышки и запорная арматура, которые контактируют с природным газом и имеются в проекте в большом количестве (Рис 2.) изготавливаются из алюминия и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Указанные материалы выбраны исходя из требований, изложенных в ГОСТ 31370-2008 «Газ природный. Руководство по отбору проб». При этом система не требует сертификата взрывозащиты, т.к. в ней отсутствуют токоведущие части. Нагрев достигается за счет выделения тепла в результате химической реакции. Реагенты не являются дорогостоящими и не выделяют при реакции каких-либо токсичных продуктов.

Исследование равновесия жидкость – пар – газовый гидрат смеси CH_4 / CO_2 / ТГФ / Na-ЛС

Сергеева М.С., Воротынцев В.М.

*ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru*

Для внедрения газогидратной кристаллизации в промышленность при извлечении CO_2 из природного газа, нами были экспериментально определены давления диссоциации газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) / CO_2 (18.30 мол.%), которая содержит компоненты природного газа, при добавлении термодинамического (ТГФ (3.80 мас.%) и кинетического (Na-ЛС (0.30 мас.%) промоторов гидратообразования в температурном диапазоне 283.71÷288.00 К. Соответствующие давления диссоциации составляли 0.7570÷1.9328 МПа. Кроме того, были математически смоделированы давления диссоциации газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) / CO_2 (18.30 мол.%) без добавления промоторов гидратообразования и составляли 6.0828÷10.179 МПа в том же температурном диапазоне. Было установлено среднее снижение давления диссоциации рассматриваемой газовой смеси в 6.79 раз в рассматриваемом температурном диапазоне при добавлении ТГФ (3.80 мас.%).

В соответствии с экспериментальными результатами, по уравнению Клаузиуса-Клапейрона была рассчитана энтальпия диссоциации газовых гидратов смеси (81.70 мол.%) / CO_2 (18.30 мол.%) / ТГФ (3.80 мас.%) / Na-ЛС (0.30 мас.%), которая в рассматриваемом температурном диапазоне составляла 20.85÷33.64 кДж/моль. Добавление ТГФ к газовой смеси CH_4 / CO_2 привело к изменению КС-I на КС-II и увеличило общее количество молекул воды в газогидратной ячейке, т.к. средний геометрический диаметр изменился от полости Т (8.66 Å) до полости Н (9.46 Å). Это привело к снижению прочности водородных связей воды, ослаблению структуры газового гидрата, следовательно, к снижению энтальпии диссоциации. Таким образом, добавление ТГФ также снижает энергозатраты на газогидратное разделение из-за меньшего количества тепла, необходимого для образования и диссоциации газового гидрата.

Установлена возможность использования ТГФ в качестве промотора гидратообразования. Полученные результаты будут использованы в случае применения газогидратной кристаллизации при очистке природного газа от кислых газов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90080. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-38-90080.

Исследование влияния концентрации щелочного катализатора на свойства биодизельного топлива, полученного из кукурузного масла

Соснина Д.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Email: dariasosna@mail.ru

Биодизельное топливо представляет собой наиболее распространенное и перспективное альтернативное топливо, которое возможно использовать как в чистом виде, так и в качестве смесового компонента товарных дизельных топлив [1]. В данной работе было исследовано влияние концентрации щелочного катализатора (NaOH) на физико-химические и низкотемпературные свойства БиоДТ, полученного из кукурузного масла (КБиоДТ) реакцией переэтерификации (табл. 1). Варьирование концентрации катализатора осуществлялось в пределах 1,50-2,00 % от массы масла с шагом 0,25 % мас. Температура синтеза составила 45 °С, время – 1 ч., переэтерифицирующий агент – этанол (молярное соотношение масло: этанол – 1: 6).

Табл. 1 – Физико-химические и низкотемпературные свойства КБиоДТ

КБиоДТ	ρ при 15 °С, кг/м ³	Вязкость при 20°С		Вязкость при 40°С		$T_{\text{пом.}}$	ПТФ	$T_{\text{заст.}}$
		μ , мПа·с	ν , мм ² /с	μ , мПа·с	ν , мм ² /с			
КБиоДТ(1,50 %)	887,4	9,36	10,59	5,48	6,30	-7	-9	-11
КБиоДТ (1,75 %)	884,6	8,28	9,39	4,89	5,65	-10	-9	-13
КБиоДТ(2,00 %)	878,3	6,39	7,31	3,95	4,59	-10	-9	-15

Где ρ – плотность, кг/м³; ν – кинематическая вязкость, мм²/с; μ – динамическая вязкость, мПа·с; $T_{\text{пом.}}$ – температура помутнения, °С; ПТФ – предельная температура фильтруемости, °С; $T_{\text{заст.}}$ – температура застывания, °С.

Результаты определения физико-химических свойств показали, что КБиоДТ, синтезированное с использованием 2,00 % мас. катализатора, обладает наименьшими значениями плотности и вязкости. Рассматривая низкотемпературные свойства стоит отметить, что увеличение концентрации катализатора не влияет на значения ПТФ, но положительно сказывается на значениях $T_{\text{пом.}}$ и $T_{\text{заст.}}$ получаемого КБиоДТ. Кроме того, все полученные КБиоДТ по своим низкотемпературным свойствам соответствует летней марке товарного дизельного топлива.

Таким образом, с точки зрения использования КБиоДТ в качестве смесового компонента товарного дизельного топлива наиболее предпочтительным является продукт, полученный при использовании 2,00 % мас. щелочного катализатора.

Список литературы

[1] Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Бальжанова А.Т., Торчакова О.М., Соснина Д.В., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 2. С. 131-140.

Исследование влияния добавления биодизеля на физико-химические свойства дизельного топлива

Торчакова О.М., Белозерцева Н.Е.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: torchakova05@gmail.com

В связи с ухудшением экологической ситуации в мире актуальным становится применение альтернативных моторных топлив. Биодизельное топливо (БиоДТ) выступает альтернативой нефтяному дизельному топливу (ДТ), используется в чистом виде, а также в качестве добавки к нефтяному ДТ [1]. БиоДТ представляет собой смесь моноалкильных сложных эфиров жирных кислот (метиловых или этиловых), полученных в результате реакции переэтерификации возобновляемых биологических ресурсов. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния добавления БиоДТ на физико-химические свойства ДТ. В ходе работы было синтезировано БиоДТ из горчичного масла (ГБиоДТ) при температуре 45 °С, времени реакции 1 ч; катализатором выступил гидроксид натрия (1,75 % от массы масла), переэтерифицирующим агентом – этанол (молярное соотношение масло: этанол – 1: 6). Были приготовлены стандартные смеси: В5, В10, В15 и В20 (число после буквы обозначает содержание БиоДТ в смеси в % об.). Результаты экспериментального определения физико-химических свойств ДТ и смесей ДТ/ГБиоДТ представлены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические свойства ДТ и смесей ДТ/ГБиоДТ

Характеристика	ДТ	В5	В10	В15	В20
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	3,3033	3,5793	3,8095	3,8862	4,1140
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,9629	4,2814	4,5417	4,6185	4,8733
Плотность при 15 °С, кг/м ³	837,3	839,6	842,3	845,1	847,7

Из полученных экспериментальных данных видна тенденция к ухудшению физико-химических свойств ДТ при добавлении ГБиоДТ. Однако, по кинематической вязкости все смеси соответствуют требованиям [2] для ДТ марки «Зимнее», по плотности – только смеси В5 и В10. Таким образом, для получения ДТ марки «Зимнее» допустимо вовлечение до 10 % об. ГБиоДТ.

Список литературы

- [1] Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Бальжанова А.Т., Торчакова О.М., Соснина Д.В., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 2. С. 131-140.
- [2] ГОСТ 305-2013 Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2014. 10 с.

Использование пористого 2-этил-1*H*-имидазолатата никеля в извлечении госсипола из хлопкового масла

В.А. Фуфаева

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: victoriafufaeva@gmail.com

Пористые высокодисперсные материалы, структурные единицы которых составляют имидазолатные лиганды и ионы металлов, относят к функциональному подклассу металлоорганических каркасных структур, свойства которых обуславливают применимость данных материалов в сорбции ряда соединений, в частности пигментов и красителей различной природы. Получение данных материалов ведется в короткие сроки и при малых затратах энергии, что позволяет рассматривать их в качестве альтернативы используемым природным адсорбентам [1]. Получение новых материалов актуально для масложировой промышленности, что связано с не

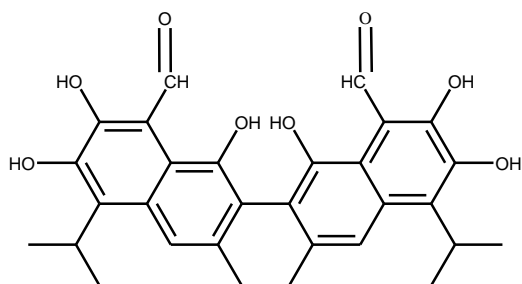


Рис. 1 – Структура молекулы госсипола

эффективностью использования традиционных сорбентов в процессах удаления токсичных пигментов из растительного сырья. Известно, что пищевое хлопковое масло содержит специфический пигмент госсипол (рис. 1), обладающий высокой реакционной способностью и токсичностью, и в связи с этим хлопковое масло подвергают обязательной рафинации [2]. Присутствие

госсипола в хлопковом масле обуславливает потребность в использовании высококонцентрированных растворов щелочей на стадии щелочной рафинации масла, что является причиной омыления не только свободных жирных кислот, но и триацилглицеринов и следствием низкого выхода хлопкового масла.

Целью данной работы является исследование эффективности использования 2-этил-1*H*-имидазолатов никеля в процессах извлечения госсипола из хлопкового масла. В работе исследованы свойства и морфология поверхности сорбента, полученного на основе 2-этил-1*H*-имидазолатата никеля. Также определены концентрация сорбента и время контакта материала с маслом, при которых достигается максимальный эффект извлечения госсипола (до 98 %) и снижения количества свободных жирных кислот в масле относительно исходных значений.

Список литературы

- [1] Chen B. et al. // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Т.2. С. 16811-16831.
- [2] Маркман А. Л., Ржехин В. П. Госсипол и его производные. Пищевая промышленность, 1965.

Нестационарное моделирование пиролиза

Бунаев А.А., Чернышов М.Н., Долганов И.М., Долганова И.О.
Томский Политехнический Университет, Томск, Россия
E-mail: mnc4@tpu.ru

Пиролиз является одним из основных процессов нефтепереработки. И поиск оптимальных режимов работы с помощью моделей – один из подходов его улучшения.

При разработке рассматриваемой модели, была создана схема из 8 реакций, в которых участвуют 13 веществ [1].

В модели константы реакций рассчитываются по закону Аррениуса:

$$K_j = K_{0j} \cdot P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1, \dots, 8\}$$

А динамика концентраций компонентов подчиняется дифференциальным уравнениям, собранным в систему, имеющих вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum a_{i,j} \cdot K_j \cdot C_i$$

Таким образом, система решается по методу Рунге-Кутты.

Также в модели есть расчет концентрации кокса, с помощью которой рассчитывается толщина его отложений на стенках труб.

$$\frac{dC_{\text{кокса}}}{d\tau} = K_8 C_{\text{кокса}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{кокса}} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8}$$

Работа модели была апробирована на промежутке в 6 дней. Таким образом, был получен профиль накопление слоя кокса, а также динамика его роста, представленные на рисунке 1.

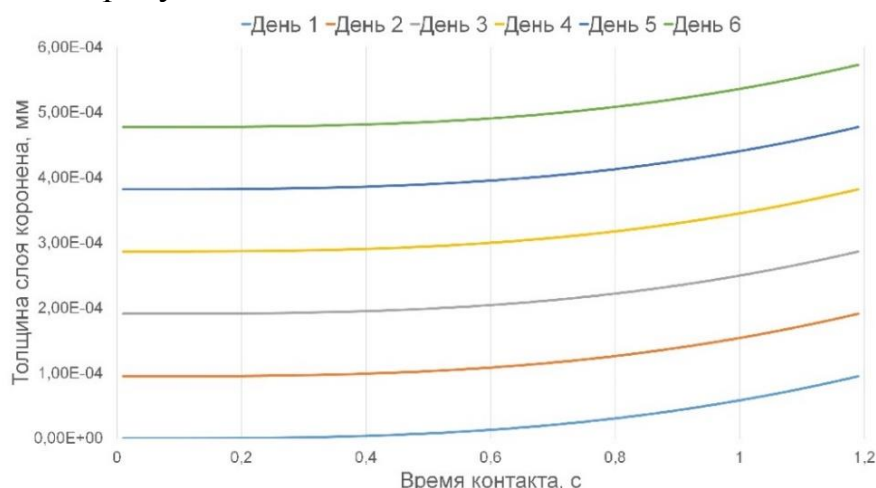


Рисунок 1. Рост слоя кокса в течение 6 дней

Список литературы

[1] Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов // Нефтехимия. 2019. № 2. С. 143-151.

Изучение влияния размера структурообразующего компонента и длительности гидротермальной обработки на текстурные характеристики иерархических металлсодержащих силикалитов

Чужайкин И.Д.^{1,2}, Гушин А.В.¹, Федосов А.Е.² Камаева Я.А.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинский политехнический институт (филиал), г. Дзержинск Нижегородская обл., Россия
E-mail: chujaikin@yandex.ru

Создание каталитически активных материалов с микро-мезопористой (иерархической) структурой является передовым направлением дизайна гетерогенных каталитических систем на основе цеолитов. Для создания требуемой системы пор и каналов требуется знать закономерности влияния размера молекулы структурообразующего агента, и основных параметров синтеза на текстурные характеристики получаемого катализатора. С целью получения данных закономерностей было проведено исследование влияния размера молекулы структурообразующего агента и длительности гидротермальной обработки (ГТО) на текстурные характеристики иерархических титансодержащих силикалитов (ИТС). В качестве структурообразующих агентов были использованы четвертичные аммониевые основания с формулой $(R)_4N^+ OH^-$, где R – алкильный фрагмент C₂-C₄ нормального строения (ТЭАГ, ТПАГ, ТБАГ). Мольное соотношение компонентов в пересчёте на оксид кремния и оксид титана до стадии ГТО было равно SiO₂ : 0,02 TiO₂ : 0,5(R)₄N⁺ OH⁻ : 50 H₂O. Длительность ГТО варьировали в диапазоне 50-200 ч при 170 °С и перемешивании. Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorbi MS. Было установлено, что в случае увеличения длительности стадии ГТО для образцов со структурообразующими агентами ТЭАГ и ТБАГ наблюдается монотонное снижение значений общей удельной поверхности (с 318,5 м²/г до 82,3 м²/г для ТЭАГ и с 422,4 м²/г до 89,0 м²/г для ТБАГ), удельного объёма микропор (с 0,256 см³/г до 0,015 см³/г для ТЭАГ и с 0,175 см³/г до 0,028 см³/г для ТБАГ), удельной площади поверхности мезопор (с 157,4 м²/г до 50,2 м²/г для ТЭАГ и с 45,7 м²/г до 28,4 м²/г для ТБАГ). Данный факт может свидетельствовать о протекании процессов перекристаллизации катализатора с образованием частиц с неразвитой поверхностью. Таким образом, для предотвращения процессов деградации текстурных свойств на стадии гидротермальной обработки, оптимальным временем ГТО является 50 часов. В случае использования ТПАГ наблюдается иная картина: при длительности ГТО 100 ч достигается максимальное значение общей удельной поверхности (307,8 м²/г) материала и удельной поверхности мезопор (70,8 м²/г). Дальнейшее увеличение времени ГТО также приводит к снижению значений текстурных параметров.

Изучение кинетики и равновесия реакций этерификации гликолевой кислоты метанолом и этанолом

Ямщикова Ю.Ф., Портнова С.В.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: avtiglia@gmail.com

В последние годы возрос интерес к сложным эфирам гидроксикарбоновых кислот. Сложные эфиры гликолевой, молочной и яблочной кислот позиционируются как высокоэффективные биоразлагаемые «зеленые» растворители, а процесс этерификации является одной из стадий очистки кислот до мономерной чистоты. Для создания реакционно-ректификационного процесса и дальнейшего проектирования технологической установки необходима база физико-химической информации, которая на данный момент нуждается в пополнении данных.

В работе изучена кинетика и равновесие реакции этерификации гликолевой кислоты метиловым и этиловым спиртами. Условия проведения кинетического эксперимента: стеклянный реактор со стеклянной мешалкой, 15% водный раствор гликолевой кислоты, мольное соотношение кислота: спирт – 1:5, температурный интервал 303-359К, отсутствие катализатора. Для определения константы равновесия смесь гликолевой кислоты, метанола и этанола в разных мольных соотношениях (от 1:3 до 1:5) в герметичных ампулах выдерживали в воздушном термостате при разных температурах от 323 до 353К до достижения равновесия (более 300 часов) и определения равновесного состава. Для сокращения времени достижения равновесия применяли гетерогенный катализатор Amberlyst 36DRY в количестве 1% масс.

Анализ реакционной смеси проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с привитой среднеполярной фазой Rtx-1701. Количество образовавшегося эфира определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого выступал н-бутанол.

Полученные результаты обрабатывали кинетическим уравнением реакции второго порядка в интегральной форме с учетом обратимости реакции. Результаты указаны в таблице 1.

Таблица 1. Результаты кинетических параметров реакции этерификации.

Исследуемая система	Температурный интервал, К	E_a , кДж/моль	k_0 , л/(моль·с)	K_c
Гликолевая кислота - Метанол	303-353	49,30	6265	6,78-2,83
Гликолевая кислота - Этанол	333-359	50,39	3710	1,16-1,04

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-08-01050 А.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

**XXIV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(с международным участием)**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

А.В. Князев

Оригинал-макет:

Е.А. Асабина, О.В. Крашенинникова, А.С. Шипилова