

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

**Материалы  
XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и  
молодых ученых «Ломоносов»**

**СЕКЦИЯ ХИМИЯ**

**9-13 апреля 2012 года**

**Москва  
2012**

## Содержание

Подсекция «Аналитическая химия»	3
Подсекция «Высокомолекулярные соединения»	73
Подсекция «История химии»	171
Подсекция «Катализ»	175
Подсекция «Квантовая химия»	199
Подсекция «Неорганическая химия – студенты»	227
Подсекция «Неорганическая химия – молодые ученые»	263
Подсекция «Органическая химия»	302
Подсекция «Радиохимия и радиозэкология»	405
Подсекция «Физическая химия - I»	441
Подсекция «Физическая химия - II»	476
Подсекция «Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии»	504
English section	561

**Подсекция «Аналитическая химия»**

**Состав жюри**

**Председатель:** к.х.н., доцент Иванов Александр Вадимович

**Заместитель председателя:** д.ф.-м.н., вед. науч. сотр. Алов Николай Викторович

**Секретари:** Елфимова Яна Андреевна, Борзенкова Наталья Витальевна

**Жюри:** к.х.н., доцент Каменев А.И.

д.х.н., в. н. с. Плетнев И.В.

к.х.н., м.н. с. Прохорова А.Ф.

к.х.н., в. н. с. Ревельский А.И.

д.х.н., ст. н. с. Тихомирова Т.И.

**Изучение новых цветных реакций палладия(II)**

*Абилова Ульвия Муришуд*

*Аспирант*

*Бакинский Государственный Университет, химический факультет, Баку, Азербайджан*

*E-mail: u.abilova@mail.ru*

Из литературы известно, что разнолигандные комплексы бывают высоко чувствительными и селективными. По этому было изучено комплексообразование палладия(II) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином (R) в присутствии третьего компонента-ПАВ. В качестве третьего компонента брали тритон-X 114 и цетилпиридин бромид (ЦПВr). Было изучено влияние кислотности раствора на комплексообразование. Результаты показали, что максимальный выход комплексов наблюдается при pH 2. На спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) регистрировали спектры поглощения комплексов. Было обнаружено, что реагент имеет максимум светопоглощения при 328 нм. В присутствии поверхностно-активных веществ оптимальная среда комплексообразования смещается в кислую среду: pH 2. Максимум светопоглощения комплексов наблюдаются при 359нм (Pd-ЦПВr), 373нм (Pd-Тритон X114).

Была изучена зависимость комплексообразования от концентрации реагента и третьих компонентов. Состав комплексов был обнаружен методом изомолярных серий, Старика-Барбанеля. Было исследовано влияние времени на комплексообразование. Комплекс образуется сразу и устойчив долгое время. Были вычислены молярные коэффициенты поглощения комплексов. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (Табл. 1).

Таблица 1. Спектрофотометрические характеристики комплексов

Комплекс	pH	$\lambda_{\max}$ ,нм	состав	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	Интерв.подч. закону Бера,мкг/мл	$\lg\beta_2$
Pd- R	3	328	1:1	1,75	0,21-4,24	
Pd-ЦПВr	2	359	1 : 1: 2	2,23	0,21-5,09	10,985±0,01
Pd-тритонX114	2	373	1 : 1: 3	2,58	0,43-5,09	10,415±0,05

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение палладия(II) в виде смешаннолигандных комплексов. Результаты показали, что многократные количества щелочно-земельных и РЗЕ не мешают определению. Синтезированный нами реагент в присутствии третьего компонента более избирателен.

Разработанная методика была применена для определения палладия (II) в искусственных смесях и в почве. Были проанализированы пробы почвы, взятые около Кабалинской РЛС. Установлено, что анализируемая почва содержит  $6,68 \cdot 10^{-3}\%$  палладия, среднее стандартное отклонение при определении не превышает 0,135.



**Определение содержания элементов в отработанных смазочных материалах методом рентгенофлуоресцентного анализа.**

*Ананьев Сергей Сергеевич*

*Аспирант*

*Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: ananьев1989@mail.ru*

В настоящее время в связи с усложнением используемых механизмов и агрегатов все более ужесточаются требования к смазочным материалам, как со стороны производителей техники, такой как двигатели внутреннего сгорания, газоперекачивающих агрегатов, паровых и газовых турбин, коробок передач и гидравлических систем, так и со стороны производителей масла. Помимо мониторинга состояния масла в процессе эксплуатации и последующей утилизации отработанных смазочных материалов (ОСМ), определение элементов необходимо и при производстве товарных масел и присадок.

В нашей работе уделено внимание анализу отработанных масел в связи с тем, что проблема определения содержания элементов в отработанных маслах многосторонняя: с одной стороны это необходимо из экологических соображений – ОСМ, как правило, содержат различные тяжелые металлы.

Данный метод был выбран ввиду ряда преимуществ, а именно широкий диапазон охватываемых концентраций, большой анализированных элементов, возможность проведения анализа без предварительной пробоподготовки и экспрессность метода.

Работа реализуется на рентгенофлуоресцентном анализаторе БРА-18 производства НПП "Буревестник" (С-Пб), позволяющем определять концентрации до 3 ppm элементов средней группы от V до Zn и до 1-2 ppm для тяжелых элементов Zn до U.

Суть метода заключается в учете межэлементного влияния и матричного эффекта путем моделирования матрицы и «набора» элементов реального образца в образцах с известными концентрациями элементов используемых для построения градуировочных кривых. В ходе поиска матрицы наиболее подходящей матрицей было признано вазелиновое масло, как наиболее чистое.

Метод можно разделить на следующие этапы: выбор матрицы и приготовление эталонных образцов, адаптация режима измерения для выбранной группы элементов, построение градуировочной кривой и анализ образцов с расчетом концентрации элементов.

В ходе работы было проведено исследование режимов проведения анализа с целью определения наиболее эффективного режима. Критерием при выборе служил предел обнаружения элемента при данных условиях измерения. Затем с учетом индивидуальных пределов обнаружения был найден режим оптимальный для всего набора элементов.

В результате обработки данных выбор был сделан в пользу следующего режима: ускоряющее напряжение 6 кВ, ток 212 мкА и экспозиция 150 сек. В этом режиме определялись кальций, фосфор и барий.

**Субстратный способ определения суммарной ферментативной активности живых микроорганизмов хронокондуктометрическим методом**

***Асташкина Анна Павловна***

*Ассистент, к.х.н.*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский*

*политехнический университет», Томск, Россия*

*E-mail: ara2004@mail.ru*

Используемые классические микробиологические методы контроля биотехнологических процессов требуют слишком много времени, что затрудняет реальную помощь микробиологу и технологу в принятии своевременных мер.

Именно поэтому микробиологические процедуры выявления и идентификации микроорганизмов стараются ускорить. Иммуноанализ, проточная цитометрия, метод DEFT - быстрые методы, но дорогостоящие [1-3]. Вследствие этого, все большую популярность приобретают методы быстрой микробиологии, основанные на измерении в анализируемом образце какого-либо физико-химического параметра [3].

Нами разработан [4] субстратный способ определения суммарной ферментативной активности (СФА) микроорганизмов, основанный на оценке скорости изменения электропроводящих параметров культуральной среды вследствие протекания ферментативных превращений внесенного субстрата.

В настоящее время с помощью разработанного субстратного способа исследованы некоторые дрожжевые культуры, используемые в пищевой промышленности, и продукты на их основе. Исследованы также пробиотические культуры (лакто- и бифидобактерии) в составе лекарственных препаратов, БАДов и пищевых продуктов [4-7].

На основании результатов проведенных исследований разработан экспресс-анализатор СФА биокатализаторов для контроля качества продуктов или полупродуктов биотехнологических производств. Анализатор предназначен для автоматизированного анализа методом хронокондуктометрии проб пищевой, фармацевтической и сельскохозяйственной продукции, содержащих активные микроорганизмы.

Экспресс-анализатор, использующий субстратный способ определения СФА, позволяет быстро, в течение (не более) 15 мин получить информацию о качестве анализируемого биотехнологического образца, а в отдельных случаях, при использовании набора различных субстратов, получить идентификационную информацию культуры. Найденные в ходе исследований температурные зависимости СФА различных культур позволяют эффективно изучать процессы старения биотехнологических препаратов и определять режимы их хранения [7].

Таким образом, разработанный субстратный способ определения суммарной ферментативной активности микроорганизмов и экспресс-анализатор этой активности, несомненно, предоставляет интерес для экспресс-контроля качества продуктов и полупродуктов пищевой промышленности и биотехнологии.

### **Литература**

1. Микробиология пива / Прист Ф. Дж., Й. Кэмпбелл (ред.); пер. с англ. Под общ. Ред. Т.В. Мелединой и Тыну Сойдла. СПб.: Профессия, 2005.
2. Кузнецов Б.А., Хлупова М.Е., Шлеев С.В., и др. Электрохимический способ измерения метаболической активности и количества клеток // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. №5.
3. Фрунджян В.Г., Угарова Н.Н. «Быстрые методы контроля микробиологической чистоты в пищевой промышленности» // Пищевая промышленность. 2008. №4.

**Твердофазный флуоресцентный оптический биосенсор  
для прямого определения фенольных соединений и катехоламинов**

*Ахметзянова Л.Р.<sup>1</sup>, Родионов П.В.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Студент, <sup>2</sup>аспирант*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: liana.akhm@gmail.com*

Фенольные соединения представляют собой многочисленный и распространенный класс органических соединений. К фенолам относятся многие загрязнители окружающей среды (промышленные отходы), лекарственные препараты (витамины), биологически активные соединения (гормоны). Актуальной задачей современной аналитической химии является разработка чувствительных, простых и селективных способов их определения в объектах различной природы, в том числе водонерастворимых. Перспективный подход к решению этой задачи заключается в создании оптических сенсоров, в частности флуориметрических.

Большинство описанных в литературе флуориметрических сенсоров для определения фенольных соединений является проточными, что ограничивает возможность их применения во внелабораторных условиях. Кроме того, измерение аналитического сигнала непосредственно в растворе не позволяет анализировать мутные среды и объекты с водонерастворимой матрицей, а также требует дополнительной пробоподготовки.

Действие разработанного нами биосенсора основано на образовании флуоресцирующего продукта совместного ферментативного окисления определяемого фенольного соединения и *o*-фенилендиамина ( $\lambda_{ex} = 450$  нм,  $\lambda_{em} = 530$  нм). В качестве матрицы для иммобилизации фермента – пероксидазы хрена и *o*-фенилендиамина использовали природный полимер хитозан, способный образовывать на поверхности подложки механически прочные и однородные пленки. В качестве подложки использовали зеркальную пластинку, на поверхности которой закрепляли необходимые реагенты. Чувствительный слой формировали нанесением на горизонтально расположенную подложку необходимого количества модифицирующей смеси с последующим испарением жидкости. Аналитическим сигналом служила интенсивность испускаемого излучения образованной на поверхности зеркала пленки (рис. 1). О сенсорах подобной конструкции в литературе встречаются лишь единичные сведения.

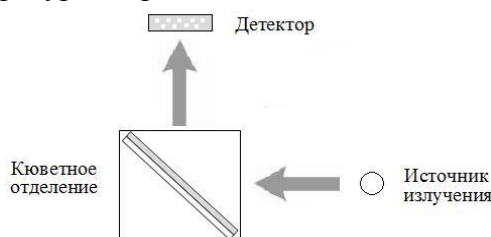


Рис. 1. Схема регистрации спектра флуоресценции.

Нами оптимизированы соотношения компонентов в чувствительном слое и его толщина, позволяющие получить максимальный отклик сенсора, исследована стабильность сигнала во времени. Сенсор предложенной конструкции позволяет селективно определять *o*-дифенольные соединения (пирокатехин, допамин, адреналин) на уровне 0,1 – 25,0 мкМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных исследований (грант № 12-03-00249-а) и Министерства образования  
и науки РФ (ГК № П868 от 25.05.2010).*

**Групповая идентификация моторных масел с использованием  
вольтамперометрического «электронного языка»**

***Бикмеев Д.М., Сидельников А.В.***

*Студент, к.х.н., доцент*

*ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

*E-mail: bikmeev@gmail.com*

Одной из основных проблем при эксплуатации смазочных материалов типа моторных масел в промышленности и быту является постепенное их «старение», в результате чего они утрачивают свою работоспособность и обуславливают повышение интенсивности изнашивания рабочих поверхностей деталей. В связи с этим увеличиваются требования к экспрессности и надежности мониторинга их качества, который также зависит от исходных параметров – качества нефти, качества отбираемых масляных фракций, а также методов и степени их очистки.

Из-за потребностей современного рынка, помимо своевременного контроля качества моторных масел, актуальным вопросом является выявление фальсификатов, реализуемых в свободной продаже.

С 90-х годов XX века интенсивное развитие получили методы аналитической химии, основанные на сочетании массива химических сенсоров и методов обработки экспериментальных данных (искусственные нейронные сети, метод главных компонент, линейный дискриминантный анализ, многомерные регрессии). Такие системы получили название «электронный язык», «электронный нос» и имеют широкое применение в решении таких задач, как установление качества продукции, поиск фальсифицированных лекарственных средств, напитков, технических

Авторами предложена трехэлектродная система с угольно-пастовыми электродами (УПЭ), в качестве связующего компонента в которых используется сам аналит – вязкая органическая жидкость (моторные масла различных производителей: синтетические, полусинтетические, минеральные). Для идентификации природы и оценки качества моторных масел регистрировали одновременно вольтамперограммы двух маркеров (о- и п-изомеры ароматических нитросоединений) на исследуемых УПЭ. Многомерный образ аналита формируется при хемометрической обработке вольтамперограмм маркеров, способных накапливаться и восстанавливаться на угольно-пастовых электродах. Расположение вольтамперограмм на оси потенциалов, форма и высота пиков зависят от природы связующего (моторного масла). При наличии набора неселективных маркеров обеспечивается условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования мультисенсорной системы типа «электронный язык».

Для идентификации моторных масел проведен хемометрический метод многомерной классификации SIMCA с использованием массивов вольтамперограмм восстановления исследуемых пар маркеров. Результаты показывают, что с использованием предложенного вольтамперометрического «электронного языка» возможна идентификация моторных масел по их природе – синтетические, полусинтетические, минеральные.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия сульфаниламидов с о,о'-дигидроксизамещенными азокрасителями

Бойко М.Я.<sup>1</sup>, Костюк И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Аспирант, <sup>2</sup>студент

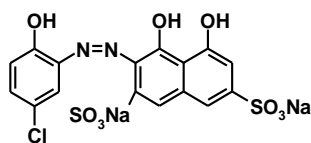
Львовский национальный университет имени Ивана Франко, химический факультет,  
Львов, Украина

E-mail: boiko\_maria@ukr.net

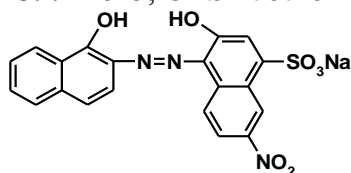
В настоящее время в области фармации одной из актуальных проблем является совершенствование существующих и разработка новых универсальных способов анализа лекарственных веществ с применением высокочувствительных и недорогостоящих реактивов. Таким требованиям отвечают о,о'-дигидроксизамещенные азокрасители, широко используемые в анализе неорганических веществ, которые могут принимать участие в реакциях комплексообразования, окисления-восстановления с *d*- и *f*-металлами.

Среди этого класса азокрасителей наиболее распространенными являются эриохром черный Т (ЭЧТ), эриохром синий SE (ЭССЕ), эриохром сине-черный Р (ЭСЧР) (табл. 1), которые имеют ограниченное применение в анализе органических веществ. В частности ЭЧТ используют для определения гормонов допамина и норадреналина, аскорбиновой кислоты, дифенгидрамина, лансопразола, нифедипина; ЭСЧР – для определения пироксама, фолиевой кислоты, гемфиброзила, альбумина, фенциклидина.

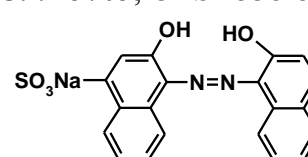
Эриохром синий SE  
С.І. 16680, CAS 1058-92-0



Эриохром черный Т  
С.І. 14645, CAS 1787-61-7



Эриохром сине-черный Р  
С.І. 15705, CAS 2538-85-4



В литературе отсутствуют сведения об использовании азокрасителей для определения содержания сульфаниламидов (СА) в лекарственных средствах, кроме разработанных нами методик с применением кислотного моноазокрасителя тропеолина О и гетероциклических азореагентов 4-(2-пиридилазо)резорцина и 4-(2-тиазолилазо)резорцина. Однако гетероциклические азореагенты не позволяют определять сульфаниламиды в комбинированных препаратах в присутствии антибиотиков тетрациклинового ряда, поэтому поиск новых реагентов остается актуальным.

Нами было изучено взаимодействие о,о'-дигидроксизамещенных азокрасителей с сульфаниламидами с целью разработки новых методик определения этих биологически активных веществ в лекарственных препаратах.

Установлено, что азокрасители непосредственно не взаимодействуют с СА, но вступают в окислительно-восстановительную реакцию с их диазосолями. При этом образуются продукты, имеющие характеристический максимум поглощения при 475 нм при взаимодействии диазосолей СА с ЭЧТ и ЭСЧР, и при 370 нм при взаимодействии с ЭССЕ. Взаимодействие происходит в слабощелочной среде в пределах рН от 7 до 9 с использованием 6-8-кратного избытка азокрасителя. Поскольку диазотирование СА осуществляется в среде 1 М соляной кислоты при наличии 10-кратного избытка нитрита натрия, то необходимым условием является устранение избытка нитрита, который окисляет исследуемые азокрасители, с помощью 50-кратного избытка мочевины или 10-кратного избытка сульфаминовой кислоты. Аналитический сигнал линейно зависит от количества СА в пределах концентраций от 10 до 50 мкг/мл.

Установленные оптимальные условия взаимодействия СА с о,о'-дигидроксизамещенными азокрасителями дали возможность разработать новые спектрофотометрические методики определения десяти СА.

**Применение глиоксаля и его производных для определения гидразинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Болотник Т.А., Смирнов Р.С.**

*Студент, аспирант*

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

*E-mail: timab@tut.by*

Гидразин и его метильные замещенные зарекомендовали себя как наиболее эффективные высокоэнергетические ракетные топлива. Обладая биологической активностью, производные гидразина находят широкое применение в сельском хозяйстве и медицине. Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – вещество первого класса опасности, является основным объектом внимания при экологическом контроле объектов окружающей среды в районах эксплуатации, хранения и утилизации ракетно-космической техники военного и гражданского назначения, в которой НДМГ используется в качестве топлива. В нашей стране для НДМГ установлены следующие санитарно-гигиенические нормативы: воздухе рабочей зоны его ПДК составляет 0.1 мг/м<sup>3</sup>; ПДК в воде водоемов рыбохозяйственного назначения – 0.0005 мг/л соответственно, ориентировочно допустимый уровень (ОДУ) в воде хозяйственно-бытового назначения – 0,06 мкг/л.

Современные подходы определения низких концентраций гидразинов основаны на дериватизации карбонильными соединениями: ацетоном, бензальдегидом и их производными. Однако ни один из предложенных подходов, даже с использованием концентрирования, не позволяет определять НДМГ на уровне 0,06 мкг/л.

Предложено использовать новый класс реагентов – производные глиоксаля для высокочувствительного определения алифатических производных гидразина. Изучена реакция глиоксаля и глиоксиловой кислоты с НДМГ, метилгидразином (МГ) и гидроксиэтилгидразином (ГЭГ) с образованием продуктов – азометинов (оснований Шиффа) моно-гидразоновой структуры. Установлено, что дериватизация гидразинов глиоксалем протекает в течение 20 минут при комнатной температуре в среде 20 мМ фосфатного буферного раствора с рН 3.5, а глиоксиловой кислотой в течение 20 минут при 40°С в аналогичной среде. Изучены спектры поглощения образующихся продуктов: максимумы поглощения в случае применения глиоксаля лежат в области 289-305 нм и 275-289 нм в случае кислоты, а их коэффициенты молярного поглощения имеют значения 13700 (ГЭГ), 18900 (МГ) и 26400 л×моль<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup> (НДМГ) с глиоксалем и 10500, 15700 и 19100 л×моль<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup> для тех же соединений с глиоксиловой кислотой. Предложены условия определения 0.0005-10 мг/л НДМГ методом ОФ-ВЭЖХ на хроматографической колонке Zorbax SB C18 при элюировании 20 мМ фосфатным буферным раствором рН 3.5 с 5% содержанием ацетонитрила. Найдены условия предварительного концентрирования пробы после проведения дериватизации, методом ТФЭ на картриджах Strata SBD-L, позволяющая понизить ПО до 0.005 мкг/л. Правильность методики проверена методом введено-найденно на примере анализа образцов воды из источников водопользования и водных вытяжек из почв.

**Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция пестицидов различных классов из природных вод и определение их методом капиллярного электрофореза**

***Большаков Дмитрий Сергеевич***

*Аспирант*

*Владимирский государственный университет,  
Факультет химии и экологии, Владимир, Россия*

*E-mail: bolshakov@arriah.ru*

Пестициды являются одним из наиболее опасных классов загрязняющих окружающую среду веществ, которые оказывают негативное воздействие на здоровье человека, животных, флору и фауну. Применение комбинированных пестицидов дает возможность снизить затраты на обработку и получить максимальный экономический эффект их применения.

Для определения единичных пестицидов или их отдельных классов используют методы газовой хроматографии и ВЭЖХ с различными детекторами, капиллярного электрофореза, но не уделяется должного внимания взаимному влиянию на разделение и определение пестицидов при их совместном применении.

В работе показана возможность одновременного определения 31 пестицида, относящегося к различным классам химических соединений (неоникотиноиды, сим-триазины, фосфорорганические соединения, карбаматы, производные феноксикарбоновых кислот, мочевины, триазола, триазинона, имидазола/имидазинона и бензимидазола) в природных водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии.

Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ООО «Люмэкс», Россия), оснащенную УФ-детектором. Для повышения селективности и чувствительности оптимизированы основные параметры электрофоретического процесса: разделение осуществляли в немодифицированном кварцевом капилляре (эффективная длина 50 см, внутренний диаметр 75 мкм), температура 20 °С, детектируемая длина волны 190 нм, напряжение +25 кВ. В качестве ведущего электролита использовали смесь 15 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 мМ фосфата тетрабутиламмония, содержащую 10 % ацетонитрила.

Для извлечения и концентрирования пестицидов из природной воды использовали дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию. Выбраны оптимальные условия ее проведения: объем анализируемой пробы и ее рН, объемы экстрагирующего и диспергирующего растворителей и т.д. Пределы обнаружения ( $S/N = 3$ ) составили 1,0 – 6,0 мкг/л при степени концентрирования равном 100 (объем анализируемой пробы 10 мл). Степень извлечения пестицидов составила 40 – 90 %. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,15.

Методика успешно применена для определения пестицидов в природных водах некоторых сельскохозяйственных районов Владимирской области, по итогам которых выявлено наличие ряда пестицидов в анализируемых образцах.

**Применение гемсодержащих биокатализаторов для определения фенотиазинов<sup>1</sup>**

**Борзенкова Н.В., Кислая А.В.**

*Аспирант, студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nvborzenkova@gmail.com*

Фенотиазины – класс гетероциклических соединений, широко используемых в медицине в качестве нейролептических, антидепрессивных, антиаритмических, противорвотных и др. средств. Для фенотиазинов характерно проявление побочных эффектов и длительное выведение из организма, а их передозировка приводит к отравлениям и даже летальным исходам. В связи с этим необходим строгий контроль содержания фенотиазинов в крови и моче больных, а при патологоанатомических исследованиях также и во внутренних органах (желудочно-кишечном тракте, легких, почках). Для экстракции фенотиазинов из биологических объектов используют органические растворители, поэтому важной задачей является разработка методик определения фенотиазинов в органической среде.

Целью исследования являлось сравнение эффективности гемсодержащих биокатализаторов – фермента пероксидазы хрена и белка гемоглобина в реакции окисления промазина и хлорпромазина в водной и водно-органической средах и разработка методик определения указанных фенотиазинов.

Скорость биохимических процессов контролировали спектрофотометрически по реакции окисления фенотиазинов с образованием их окрашенных катион-радикалов.

Были оптимизированы условия окисления фенотиазинов пероксидом водорода (рН и природа буферного раствора, концентрации реагентов) в присутствии каждого из биокатализаторов. Найдено, что с увеличением рН скорость окисления обоих фенотиазинов уменьшается, в качестве оптимального выбрано значение рН 3,5. Скорость реакции зависит от природы буферного раствора: в случае промазина она максимальна в цитратном, а в случае хлорпромазина – в ацетатном буферном растворе. Установлено, что оптимальная концентрация гемоглобина в 55 раз выше концентрации пероксидазы в реакции окисления промазина и в 25 раз выше в реакции окисления хлорпромазина, что обусловлено разной природой этих катализаторов. На примере промазина доказано, что пероксидаза является каталитически более эффективным катализатором, чем гемоглобин в реакции окисления фенотиазинов в водной среде ( $k_{cat}/K_m$   $2,0 \cdot 10^4$  и  $2,6 \cdot 10^2$   $s^{-1} \cdot \mu M^{-1}$  соответственно). Диапазон определяемых концентраций промазина составил 10 – 100  $\mu M$  при использовании каждого из биокатализаторов. Замена гемоглобина на пероксидазу позволила расширить диапазон определяемых концентраций хлорпромазина с 10 – 100  $\mu M$  до 10 – 200  $\mu M$ .

На примере промазина изучено влияние природы полярных органических растворителей на скорость биокаталитического окисления фенотиазинов. Найдено, что скорость окисления промазина, как в присутствии пероксидазы, так и гемоглобина, убывала в ряду растворителей: ДМСО > ацетонитрил > 1-пропанол. Максимально возможное содержание ДМСО в реакционной смеси составило 20 и 30 об.% при проведении окисления в присутствии пероксидазы и гемоглобина соответственно. Примечательно, что при этих содержаниях ДМСО скорость реакции в присутствии гемоглобина ( $k_{cat}$   $36 s^{-1}$ ) была в 2,5 раза выше, чем в присутствии фермента.

Таким образом, в результате настоящего исследования продемонстрировано, что пероксидаза является эффективным катализатором процесса превращения фенотиазинов в водной среде, а гемоглобин в водно-органических растворах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00249-а) и Министерства образования и науки РФ (ГК №П991).



**Сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов с использованием углеродных сорбентов и десорбции аналитов субкритической водой**

***Борисова Дина Рашидовна***

*Студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mordinka@gmail.com*

Чувствительность и селективность обращенно-фазной ВЭЖХ могут быть повышены за счет проведения предварительного сорбционного концентрирования. При on-line сочетании процедуры сорбции, десорбции и ВЭЖХ определения объединены в одном непрерывном цикле анализа: поток десорбирующего раствора доставляет вещества в хроматографическую колонку, где происходит их разделение. Однако вместе с увеличением чувствительности определения за счет концентрирования происходит увеличение ширины пиков на хроматограмме и ухудшение разрешения за счет «несовместимости» растворителей, использующихся для десорбции и разделения.

Для решения этой проблемы нами предложено использовать субкритическую воду (нагретую свыше 100 °С под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора.

На основании данного подхода разработана методика определения фенола и его производных в водах, включающая концентрирование аналитов на обращенно-фазном сорбенте, десорбцию субкритической водой в динамическом режиме при температурах 125-200 °С и давлениях 30-60 атмосфер, фокусирование аналитов на начальном участке ВЭЖХ колонки с октадецилсиликагелем, элюирование смесью ацетонитрил-вода и спектрофотометрическое детектирование.

В ходе предыдущих исследований установлено, что наиболее устойчивым сорбентом в среде субкритической воды является углеродный сорбент Нурсcarb. Выбраны условия десорбции фенола и восьми его хлор-, нитро- и метилпроизводных субкритической водой: минимальный необходимый объем (3 – 5 мл), скорость потока (0,5 мл/мин) и температура воды (125-200 °С). Сопоставлена ширина пиков концентрата при десорбции субкритической водой при различных температурах. Показано, что пики на хроматограммах, полученных при десорбции субкритической водой, по ширине сопоставимы с ширинами пиков, полученных классическим способом, т.е. при десорбции водно-ацетонитрильной смесью.

**Сравнительный фармакогностический анализ травы чабреца**

**Бузук А.Г.<sup>1</sup>, Юрченко Р.А.<sup>1</sup>, Бузук Г.Н.<sup>2</sup>**

Студентка 2 курса химического факультета БГУ, ассистент кафедры  
аналитической химии БГУ, доктор фармацевтических наук ВГМУ

<sup>1</sup> УО «Белорусский государственный университет», химический факультет,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup> УО «Витебский государственный медицинский университет»,  
фармацевтический факультет, Витебск, Беларусь

E-mail: buzukag@tut.by

В Республике Беларусь, тимьян (чабрец) представлен тремя видами: ползучим, блошиным и Маршалла, при этом два первых вида наиболее распространены [1]. При заготовке сырья травы чабреца заготовители, как правило, не различают виды чабреца. Исторически сложилось так, что источником сырья *Serpylli herba*, используемого для лечения широкого спектра заболеваний дыхательных путей, считается *Thymus serpyllum L.* В то же время, имеющиеся литературные данные свидетельствуют о высокой вариабельности состава эфирного масла травы чабреца и существовании разных хемотипов [2-3].

Целью настоящей работы является исследование состава эфирного масла образцов лекарственного растительного сырья, позиционируемых как трава чабреца - *Serpylli herba* и оценка химического состава эфирного масла тимьяна блошиного *T.pulegioides L.*, произрастающего на территории РБ, в качестве возможного заменителя *T. serpyllum L.*

Для изучения химического состава извлекали фракцию липофильных веществ, содержащую эфирное масло, путём экстрагирования диэтиловым эфиром, затем её изучали с помощью хромато-масс-спектрометрического комплекса (HP5890SII5972MS).

Исследованные образцы травы тимьяна блошиного и тимьяна ползучего имеют значительно различающийся химический состав. Основными компонентами эфирного масла *Thymus pulegioides L.*, произрастающего на территории РБ, являются  $\alpha$ -терпинен (0 – 14,93%),  $\gamma$ -терпинен (0-19,99%), р-цимен (0 – 25,91%), метиловый эфир тимола (0 – 8,64%),  $\beta$ -кариофиллен (0 – 19,69%), метиловый эфир карвакрола (0–22,17%),  $\beta$ -бисаболен (0 – 13,74%), тимол (0,21-40,60%) и карвакрол (15,44 – 77,71%). При изучении химического состава эфирного масла *Thymus serpyllum L.* установлено, что основными компонентами эфирного масла являются камфен (1.75-12.62%),  $\beta$ -мирцен – 2.26-14.61%), 1,8-цинеол (0 – 23.12%), камфора (4.24-27.59),  $\beta$ -кариофиллен (1.12-22.64%), (-)-борнеол (2.02-33.39%), кариофиллен оксид (3.79-28.7%), а доля тимола и карвакрола в составе эфирного масла составляет всего 0-3.59% и 0-3.69%, соответственно, что ставит под вопросом пригодность *Thymus serpyllum L.* в качестве источника сырья для травы чабреца *Serpylli herba* [2].

Таким образом для использования в качестве лекарственного сырья наиболее подходящим является тимьян блошиный, содержащий в качестве основных компонентов эфирного масла тимол и карвакрол, ответственных за терапевтическое действие данного лекарственного растения.

### **Литература**

1. Определитель высших растений Беларуси // Под ред. В.И.Парфенова. – Мн., Дизайн ПРО, 1999. – 472 с.
2. А.Г. Бузук, Р.А. Юрченко, В.А. Винарский, Г.Н. Бузук. Сравнительный фармакогностический анализ травы чабреца // Вестник фармации. 2011. № 3. С.19-25.
3. А.Г. Бузук, Р.А. Юрченко, М.Ф. Заяц, Г.Н. Бузук. Фармакогностический анализ травы чабреца – *Serpylli herba* // Вестник фармации. 2010. № 4. С.33-37.

**Кулонометрический сенсор на основе полианилина**

**Васильева Д.В., Конькова А.С.**

*Студент, студент*

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

*E-mail: d1990q@mail.ru*

Известно, что под воздействием окислителей и восстановителей может изменяться степень окисленности полианилина (ПАНИ), что в свою очередь способствует изменению спектральных характеристик в видимой и УФ областях. Можно предположить, что под действием электрического тока как в катодной, так и в анодной областях будут происходить указанные изменения спектральных характеристик. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение процессов окисления и восстановления пленки ПАНИ под действием электрического тока.

Для проведения экспериментов мы осадили пленку ПАНИ на прозрачный электропроводный слой SnO<sub>2</sub>, нанесенный на стекло. Для этого стеклянную пластинку со слоем SnO<sub>2</sub> погружали в реакционную массу, где происходила химическая поликонденсация ПАНИ. Катодную и анодную поляризацию, изготовленного электрода осуществляли в среде 0,05 М HCl с использованием потенциостата Р-8 по трехэлектродной схеме. Окисление и восстановление производилось при плотности тока около 10 мА/см<sup>2</sup>.

Прохождение анодного тока способствовало увеличению степени окисленности ПАНИ, что связано с возрастанием доли иминохиноидных групп в молекуле ПАНИ. В случае катодного тока происходило увеличение содержания фенилендиаминовых групп. Изменение содержания иминохиноидных и фенилендиаминовых групп, отражающееся на спектральных характеристиках мы использовали для создания кулонометрического сенсора с оптическим считыванием информации. Таким образом, регистрируя изменение оптической плотности, например, при длине волны 650 нм, можно определить количество электричества, прошедшего через данный сенсор. Нами была опробована экспериментальная установка по определению количества электричества с помощью изготовленного сенсора. Зависимость оптической плотности от количества электричества имеет линейный вид, что согласуется с законом Фарадея. Диапазон линейности отклика сенсора на изменение количества электричества составил 0-4 мКл. Для этого сенсора характерен «эффект памяти», заключающийся в сохранении своих значений после прохождения тока.

Этот же сенсор мы использовали в режиме потенциометрического считывания данных. Для этого после пропускания электрического тока он был помещен в раствор 0,05 М HCl. В качестве аналитического сигнала мы использовали измеренный потенциал относительно хлорсеребряного электрода. Диапазон линейности отклика потенциала составил 0-7 мКл. В данном случае также характерен «эффект памяти».

В целях микроминиатюризации сенсора мы осадили полианилиновую пленку на металлическую подложку. В качестве металлической подложки мы использовали титан и платину. Осаждение ПАНИ проводили химическим путем аналогично осаждению на электропроводный слой SnO<sub>2</sub> и электрохимически с использованием циклической вольтамперометрии. При этом диапазон сканирования потенциала составлял от -0,2 В до 0,9 В при скорости сканирования 50 мВ/с. В процессе сканирования наблюдали постепенный рост катодных и анодных пиков. Визуально наблюдали появление на металлической подложке темной пленки ПАНИ. Изготовленные кулонометрические сенсоры с пленкой ПАНИ, нанесенной химическим и электрохимическим способом, имели примерно одинаковые характеристики. Диапазон линейности отклика составил 0-8 мКл. Для этих сенсоров также характерен «эффект памяти».

Исходя из указанного выше, можно считать перспективным использование кулонометрического сенсора на основе ПАНИ.

**Сорбционно-флуориметрическое определение микроколичеств меди(II) в фазе сорбента, модифицированного 4,5-дифенил-2-(2-гидроксифенил)имидазолом**

**Вовод Юлия Владимировна**

*Аспирант*

*Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Институт физики и химии, Саранск, Россия*

*E-mail: vovod-jv@rambler.ru*

С целью снижения предела обнаружения и уменьшения мешающего влияния сопутствующих компонентов в последнее время широко применяется сорбция на неорганических носителях, модифицированных органическими аналитическими реагентами, что связано с их высокой избирательностью и эффективностью при количественном концентрировании элементов [2]. Перспективными химическими модификаторами различных носителей являются производные имидазола, что обусловлено их комплексообразующими свойствами [1], а также способностью к люминесценции [3 – 5].

4,5-Дифенил-2-(2-гидроксифенил)имидазол (*Im*) выбран в качестве объекта исследования благодаря наличию близко расположенных гидроксильной группы и атома азота, являющегося нуклеофильным центром. Таким образом, возможно образование внутрикомплексных соединений, сопровождающееся формированием устойчивых шестичленных циклов. Проведена нековалентная иммобилизация (*Im*) на Силохроме С-60 методом импрегнирования (средняя ёмкость по модификатору составила 50 мкмоль/г). Анализ спектров поглощения растворов с различным соотношением количеств (*Im*) и меди(II) подтвердил образование комплексов. Сорбция проводилась в статическом режиме. Определено, что количественное сорбционное извлечение ионов меди(II) наблюдается при рН 8 – 9, оптимальное время контакта фаз составило 30 – 40 мин. На основе спектра поглощения произведен выбор длины волны возбуждающего излучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 342$  нм). Установлено, что характерной особенностью спектра флуоресценции является наличие широкой неструктурированной полосы в области 470 – 720 нм с максимумом при  $\lambda = 598,8$  нм.

Исследование спектров флуоресценции (*Im*) и его комплексов с медью(II) как в этанольном растворе, так и в фазе сорбента, показало, что флуоресценция сохраняется в фазе сорбента после полного удаления растворителя длительное время, а интенсивность люминесценции изменяется линейно при увеличении концентрации ионов меди в широком диапазоне концентраций.

### **Литература**

1. Мажуга, А. Г. Пиридилзамещенные 2-тиоксотетрагидро-4-Н-имидазол-4-ионы, 2-алкилтио-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оны и их комплексы с переходными металлами. Синтез и физико-химическое исследование: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.03. М., 2005.
2. Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р. Силикагель, модифицированный шиффовыми основаниями. Синтез и применение в качестве адсорбента при определении кадмия, меди, цинка и никеля методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 261-266.
3. Malan, Sarel F.; Marle, Andrevan; Menge, Wiro M.; Zuliana, Valentina; Hoffman, Marcel; Timmerman, Henk; Leurs, Rob // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2004. V. 12. № 24. P. 6495–6504.
4. Singh, Narinder; Lee, Gang Woo; Jang, Doo Ok // Tetrahedron Letters. 2008. V. 49. № 1. P. 44–47.
5. Hammud, Hassan H.; Bouhadir, Kamal H.; Masoud, Mamdouh S.; Ghannoum, Amer M.; Assi, Sulaf A. // Journal of Solution Chemistry. 2008. V. 37. № 7. P. 895–917.

**Содержание биоантиоксидантов как критерий оценки качества некоторых продовольственных товаров**

**Волков В.А.<sup>1</sup>, Ипполитов К.Г.<sup>2</sup>, Суворов В.В.<sup>2</sup>**

*Младший научный сотрудник, к.х.н.; студент; студент*

<sup>1</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Тверской государственный университет, биологический факультет, Тверь, Россия*

*E-mail: vl.volkov@mail.ru*

Наличие природных антиоксидантов (АО) является одним из важных факторов, обеспечивающих стабильность компонентов многих продуктов питания в процессе хранения. Регулярное поступление АО с пищей в необходимых организму количествах существенно снижает заболеваемость сердечно-сосудистыми, онкологическими и другими заболеваниями. Поэтому сравнительный анализ содержания АО в продуктах должен стать важным элементом контроля их качества и полезных свойств.

Объектами настоящего исследования стали приобретенные в продовольственном магазине образцы подсолнечного масла и белых сухих столовых виноградных вин различных предприятий-производителей.

Количественное содержание антиоксидантов определялось спектрофотометрически по расходованию стабильного хромоген-радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (ДФПГ) при взаимодействии АО с этим веществом в среде этанола либо смеси этанола и ацетона [1].

Формы наблюдаемых кинетических кривых уменьшения оптической плотности ДФПГ при его взаимодействии с АО продемонстрировали целесообразность выбора в качестве модельного соединения кверцетина при вычислении концентрации АО в винах и  $\alpha$ -токоферола – в маслах.

Согласно результатам исследования, среди вин больше всего АО (в пересчете на кверцетин,  $\cdot 10^{-4}$  моль/л) было обнаружено в «Chardonnay Classico» («Vina Canera S.A.») – 1,7 и «Алиготе Крымское» (ООО «Инкерманский завод марочных вин») -1,6, далее следует «Maitre de Chai» («Chantovent S.A.») – 1,3, «Marquis de Salvary» («Lafaurie de Monbadon») – 1,3 и «Altas Cumbres» («Bodegas Lopes Mercie S.L.») – 1,2.

В подсолнечных маслах концентрация АО была на порядок выше по сравнению с винами, а их наибольшее содержание (в пересчете на  $\alpha$ -токоферол,  $\cdot 10^{-3}$  моль/л) обнаружено масле «Жемчужина Поволжья» (ООО ПКП «Перспект») и «Слобода» (ОАО «ЭФКО») и составляет, соответственно, 3,2 и 2,8; далее следуют «Светлица» (ОАО «Астон») – 2,6; «Россиянка» (ОАО «Аткарский МЭЗ») и «Золотая семечка» (ООО «ЮГ Руси») – по 2,4.

Таким образом, выявлены объекты с наибольшим количественным содержанием АО, однако разница между обнаруженной максимальной и минимальной концентрациями этих веществ не превысила 40% для вин и 34% для масел. Полученные результаты удовлетворительно коррелируют с данными литературы по содержанию АО в белых винах и токоферолов в подсолнечных маслах, полученными с помощью других методик.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Г.П. Лапиной (ТвГУ) и д.х.н., в.н.с. В.М. Мисину (ИБХФ РАН).

### **Литература**

1. Волков В.А., Сажина Н.Н., Мисин В.М. Сравнительные испытания спектрофотометрического и амперометрического методов количественного анализа антиоксидантов в объектах растительного происхождения // Прикладная аналитическая химия. 2011. Т II. № 2. С. 26-32.

**Количественное определение зеараленон-глюкозида методом иммуноферментного анализа**

**Галимова Светлана Ринатовна**

Студентка

*Саратовский Государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,*

*Институт Химии, Саратов, Россия*

*E-mail: Galimova\_SR@rambler.ru*

Зеараленон (ЗЕН) – токсичный вторичный метаболит грибов рода *Fusarium*, способный накапливаться в продуктах растительного происхождения. Попадая в организм, ЗЕН может оказывать гормоноподобное действие, заключающееся в нарушении функционирования репродуктивной системы. ЗЕН токсичен уже при достаточно низких концентрациях, поэтому контроль его содержания в продуктах питания является важной задачей. Предельно допустимая концентрация зеараленона в продуктах питания, принятая в России, составляет 1,0 мг/кг.

В процессе жизнедеятельности растения способны конъюгировать ЗЕН с сахарами для его детоксикации. Образующийся зеараленон-4-глюкозид (З4Г) гидролизуется в пищеварительном тракте животных и человека в ЗЕН, что приводит к увеличению токсичности продуктов питания и кормов. Возможны два подхода к определению З4Г: прямой и «непрямой». Прямой путь – это хроматографическое разделение с флуоресцентным или, чаще всего, с масс-спектрометрическим детектированием. Однако, данный метод дорог, трудоемок и не подходит для рутинного анализа большого количества образцов. «Непрямой» подход основан на разрушении (гидролизе) маскированной формы щелочью, кислотой или ферментом и определении концентрации З4Г по разнице между концентрациями ЗЕН до и после гидролиза. Определение ЗЕН может проводиться методом иммуноферментного анализа (ИФА), так как данный метод отличается высокой чувствительностью и специфичностью, он позволяет одновременно анализировать большое количество образцов, не требует длительной пробоподготовки и достаточно прост в исполнении.

Целью данной работы явилась разработка нового количественного метода определения З4Г, основанного на направленном ферментативном разрушении глюкозидной связи с последующим детектированием ЗЕН методом прямого конкурентного ИФА.

Первоначально была оптимизирована методика проведения ИФА. Для этого были проверены 4 вида моноклональных специфичных к ЗЕН антител, выбраны антитела, характеризующиеся наилучшей чувствительностью к ЗЕН и неспецифичные к З4Г. Определены концентрации антител и ферментно-меченого конъюгата ЗЕН, выбраны оптимальные условия проведения ИФА. Предел обнаружения составил 0.08 нг/мл,  $IC_{50}$  – 0.4 нг/мл

Для разрушения З4Г впервые были исследованы 7 различных глюкозид гидролаз и оптимизированы условия проведения гидролиза (температура, время реакции, концентрация фермента). Наилучший результат был достигнут при использовании гликозидазы из *Aspergillus niger*.

Разработанная методика была апробирована на определении З4Г в реальных образцах, характеризующихся различными матрицами: пшеница, кукуруза, корма для животных. В качестве подтверждающего метода использовалась жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием.

**Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в воде озера Щучье**

*Гергенова Туяна Дугаровна*

*Магистрант*

*Бурятский государственный университет, химический факультет, Улан-Удэ, Россия*

*E-mail: 2уана-58@mail.ru*

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. (Строганов)

Целью данной работы явилось определение содержания ионов тяжелых металлов ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) методом инверсионной вольтамперометрии в воде озера Щучье.

Озеро Щучье представляет особый интерес для гидрохимического изучения, водная акватория и прибрежные зоны которого являются объектом активного рекреационного использования. (Захваткин)

Озеро Щучье Селенгинского района республики Бурятия расположено в небольшой обособленной впадине у подножия Хамбинского хребта. Благодаря своей уникальности в 1976 году озеро взято под охрану как памятник природы Бурятии.

Концентрация тяжелых металлов была определена с помощью вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» (Россия, ООО «Эконикс-эксперт»).

Определение проводили по методу добавок стандартного раствора. Метод добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений раствора контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками стандартных растворов ( $1000 \text{ мкг/дм}^3$ ) измеряемых элементов.

Содержание ионов металла в анализируемом растворе пробы рассчитывают по величинам аналитических сигналов вольтамперограмм анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками. Вычисление результатов проводится по программному обеспечению анализатора. Полученные данные представлены в табл.1.

Т а б л и ц а 1.

**Результаты вольтамперометрического анализа воды озера Щучье**

	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$
Январь 2011г.	0.00040 мг/ дм <sup>3</sup>	н/о	0.00007 мг/ дм <sup>3</sup>
Апрель 2011г.	0.00020 мг/ дм <sup>3</sup>	н/о	н/о
ПДК	0.03 мг/дм <sup>3</sup>	5.0 мг/дм <sup>3</sup>	0.001 мг/дм <sup>3</sup>

Содержание определяемых тяжелых металлов в исследуемой воде не превышает нормативно установленных значений.

**Литература**

1. Захваткин А.А. Материалы по изучению озер Гусино-Убукунской группы.-М.: Изд-во АН СССР, 1932.- 296 с.
2. Строганов Н.С. Практическое руководство по гидрохимии. - М.: Изд-во МГУ, 1980. - 196 с.

---

Огромная благодарность моему научному руководителю Галине Николаевне Баторовой, кандидату химических наук, доценту, за помощь в работе.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ жирнокислотного состава растительных масел и твердых жиров на слабополярных хроматографических колонках**

**Горяинов С.В., Борисов Р.С.**

*Младший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник*

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

*E-mail: goryainovs@list.ru*

Состав жирных кислот является весьма важным фактором, определяющим пищевую ценность продуктов питания. Животные жиры содержат высокую долю насыщенных жирных кислот, что приводит к увеличению уровня ХНП (холестерина низкой плотности) в крови и ведет к риску образования атеросклероза. С другой стороны, ненасыщенные жирные кислоты, особенно полиненасыщенные, снижают уровень ХНП и оказывают положительный эффект на сердечно-сосудистую систему.

В природе ненасыщенные жирные кислоты находятся в виде цис-изомеров. Транс-изомеры (продукт энзиматического гидролиза жвачных) могут содержаться в незначительных количествах в молочном жире. Доказано, что транс-изомеры оказывают негативный эффект на здоровье. Наряду с насыщенными жирными кислотами они значительно повышают риск развития атеросклероза, диабета, рака толстой кишки и т.д. Поэтому необходим постоянный контроль продукции, содержащей эти соединения. Состав жирных кислот, входящих в триглицериды растительных масел, представляет интерес и с точки зрения арбитражного анализа.

В настоящее время, наиболее часто используемым методом анализа жирнокислотного состава является газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД). Газовая хроматография на стандартных капиллярных колонках достоверно регистрирует до 35 кислот в диапазоне концентраций 0,1-100%. Учитывая необходимость полного разделения всех компонентов в ходе анализа, его продолжительность составляет порядка одного часа и требует использования длинных (не менее 60 м) полярных колонок. В литературе встречаются сообщения об использовании метода ГХ/МС для решения таких задач, однако практически везде разделение также достигается на длинных полярных колонках. Целью настоящей работы являлась разработка методики анализа растительных масел и твердых жиров с использованием стандартной слабополярной колонки DB-5MS (95% полидиметилсилоксан с 5% дифенилсилоксановых групп), имеющей широкое применение в хромато-масс-спектрометрии.

Для анализа жирнокислотного состава масел проводили их предварительный ацидолиз с одновременным метилированием: 20 мг образца помещали в стеклянную виалу объемом 5 мл, добавляли 1 мл абсолютизированного спирта и 50 мкл ацетилхлорида. Затем образцы помещали в лабораторный нагреватель на 0,5 часа и выдерживали при температуре 70 °С до полного растворения образца. Эфиры жирных кислот экстрагировали 1 мл гексана. 1 мкл экстракта вводили в инжектор хромато-масс-спектрометра.

Оптимизация условий хроматографирования позволила разделить большинство компонентов модельной смеси метиловых эфиров 37 жирных кислот. При этом было обнаружено, что метиловые эфиры некоторых изомерных кислот в указанных условиях не разделяются. Типичным примером являются метиловые эфиры изомерных кислот C18:x—  $\gamma$ -линоленовой (C18:3  $\omega$ 6, cis-), олеиновой (C18:2  $\omega$ 9, cis-) и линолеинидиновой (C18:2  $\omega$ 6, trans-). Однако проведение деконволюции такого слаборазрешенного пика с использованием построения масс-хроматограмм по массовым числам пиков молекулярных ионов позволяет обнаружить и идентифицировать каждую из них. Найденные закономерности позволили определить содержание компонентов в пробе путем интегрирования площадей характеристичных ионов.



**Вольтамперометрическое определение фуллеренола-d в водных растворах**

**Грузинская Екатерина Геннадьевна**

*Аспирантка*

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

*E-mail: gruzinskaya@mail.ru*

Водорастворимые фуллерены являются многообещающими материалами для науки и техники. Полигидроксилированный фуллерен, полученный прямым гидроксилированием, называемый фуллеренолом-d, обладающий простой структурой, удобной для практического применения, малой токсичностью, а также возможностью дальнейшей модификации, в дополнении к выраженной способности к захвату радикалов, рассматривается как наиболее перспективный представитель водорастворимых фуллеренов. Проведена идентификация фуллеренолов методами электронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии. Однако, основные для фуллеренов методы качественного и количественного анализа, а именно ВЭЖХ и спектрофотометрия УФ и видимой областей, оказались для фуллеренола малоинформативными [1]. В связи с этим, возникла необходимость в электрохимическом изучении фуллеренола-d с целью выявления свойств, необходимых для создания аналитического метода определения фуллеренолов в водных растворах.

В процессе электрохимического исследования водных растворов фуллеренолов было выявлено, что сам фуллеренол является электрохимически неактивным в области потенциалов термодинамической устойчивости воды [2].

На основании того, что фуллерены склонны образовывать  $\pi$ -комплексы с переходными металлами, было сделано предположение о возможности образования комплексов фуллеренола с Cu(I). С целью получения аналитического сигнала методами вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение Cu(I) в растворах, содержащих фуллеренол. В результате было установлено, что на вольтамперограммах присутствует пик, высота которого, зависит от концентрации фуллеренола. Также были выбраны оптимальные условия для проведения измерений, а именно состав фонового электролита, материал рабочего электрода и т. д. Результаты, полученные из зависимости высоты пика на вольтамперограммах от скорости развертки, свидетельствуют о необратимом характере электрохимического процесса образования комплекса меди с фуллеренолом. Существование комплекса фуллеренола с Cu(I) было дополнительно подтверждено спектрофотометрическим методом в УФ и видимой областях; также было изучено влияние температуры на скорость протекания реакции комплексообразования.

### Литература

1. Летенко Д.Г., Чарыков Н.А., Никитин В.А., Семенов К.Н., Матузенко М.Ю., Грузинская Е.Г., Цветкова Л.В. Исследование водных растворов фуллеренола-d методом динамического светорассеяния // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 81. с. 51-54.
2. Fang F. Wang, Ning Li, Dong Tian, Guo F. Xia, and Ning Xiao. Efficient Synthesis of Fullereneol in Anion Form for the Preparation of Electrodeposited Films // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 10. p. 5565–5572.



Дмитриева 34158\_421d.pdf

**Сорбционное концентрирование ионов платины (II,IV) и железа (III) при совместном присутствии и отделении ионов платины (II,IV) от ионов железа (III)**

*Дуба Е.В.<sup>1</sup>, Мельников А.М.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Студент, <sup>2</sup>аспирант*

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

*E-mail: eduba@yandex.ru*

Для удаления ионов металлов из растворов наиболее простыми, менее дорогостоящими, доступными и эффективными являются сорбционные методы. В настоящее время актуальной проблемой является извлечение ионов платины (II,IV) из хлоридных растворов и их отделение от ионов железа (III) с помощью различных сорбентов, поскольку этот элемент является одним из компонентов растворов металлургических предприятий.

В связи с этим целью данной работы является исследование процесса сорбции ионов платины (II,IV) и железа (III) при совместном присутствии в статическом и динамическом режимах и отделение ионов платины (II,IV) от ионов железа (III) на макропористых анионитах Purolite S 985, Purolite A 500 и AM 2Б при извлечении из солянокислых растворов. Исследуемые аниониты имеют различные функциональные группы: Purolite S 985 является сорбентом комплексобразующего типа с полиаминными группами, Purolite A 500 – сильноосновный анионит с группами четвертичного аммониевого основания (ЧАО). Функциональные группы отечественного анионита AM-2Б состоят на ~ 75 % из третичных аминогрупп, а ~ 25 % приходится на долю ЧАО.

Сорбцию осуществляли из растворов  $H_2PtCl_6$  и  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  с концентрацией по иону платины 0,25 ммоль/л и железа 0,25 – 1 ммоль/л, кислотностью 0,001 – 4 моль/л HCl (в статических условиях); 4 моль/л HCl (в динамических условиях) при комнатной температуре. В статике навески ионитов составляли 0,1 г, объем раствора – 10,0 мл, время установления равновесия 24 ч. В динамике навески ионитов были по 1,0 г, объем раствора 20,0 мл. Перед работой иониты были подготовлены по стандартным методикам и переведены в хлоридную форму. Определение железа (III) в растворах после сорбции осуществляли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [2], определение платины (II,IV) – с хлоридом олова (II) [1]. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

Полученные нами экспериментальные данные показали, что при извлечении из хлоридных растворов в статических условиях ионы железа (III) с ростом их исходной концентрации мешают извлечению ионов платины (II,IV). В динамических условиях удается разделить ионы платины (II,IV) и железа (III) путем элюирования: железа при помощи воды, в платины – тиоцианатом аммония.

Таким образом, исследуемые аниониты могут быть рекомендованы к применению в технологических условиях для извлечения из растворов ионов платины и железа и их разделения друг с другом.

### **Литература**

1. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
2. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

---

<sup>1,2</sup> Авторы выражают благодарность своему научному руководителю, доценту, к.х.н. Кононовой О.Н. за помощь в подготовке тезисов.

**Новые наногибридные функциональные материалы для ВЭЖХ**

**Елфимова Яна Андреевна**

*Аспирант*

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

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: elfimova\_16@list.ru*

Потребность в разработке новых хроматографических сорбентов приводит к необходимости использования новых подходов и технологий. Успехи, достигнутые при использовании наночастиц золота в катализе, биохимии и методах разделения (капиллярном электрофорезе и капиллярной электрохроматографии) позволяют считать целесообразным применение наночастиц золота и в ВЭЖХ [1]. Большая площадь функциональной поверхности золотых наночастиц и возможность ее модификации самоорганизующимися монослоями серосодержащих соединений ведет к созданию новых неподвижных фаз для ВЭЖХ. Кроме того, модифицирование наночастиц золота на поверхности носителя хиральным селектором позволит проводить разделение оптически активных соединений [2].

В качестве носителей наночастиц золота использовали силикагель (размер частиц 5 мкм) и сополимер стирола с дивинилбензолом (степень сшивки 50%, размер частиц 3.3 мкм). Наночастицами золота при этом модифицировали как обычный силикагель, так и силикагель, предварительно функционализированный 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом или 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Наночастицы золота получали по методу Туркевича, восстановлением  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  цитратом натрия в водном растворе. Полученные наночастицы золота, стабилизированные цитрат-ионами, затем адсорбировали на носитель и заменяли цитрат-ионы на различные органические серосодержащие соединения, такие как цистеин и его производные, пиридин, антибиотик ванкомицин, бычий сывороточный альбумин. Структуру полученных сорбентов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и методом термогравиметрического анализа. Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции ряда тестовых молекул на полученных сорбентах.

Хроматографические свойства синтезированных сорбентов изучали в варианте нормально-фазовой ВЭЖХ при разделении смесей пиридинов, триазольных пестицидов, нитроанилинов, фенолов, бензойных кислот, а также в варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ и гидрофильной хроматографии на примере разделения гидразина и его метильных производных, энантиомеров  $\beta$ -блокаторов, профенов, производных аминокислот. Изучены зависимости параметров удерживания тестовых соединений от способа синтеза сорбента и размера наночастиц золота. Показана возможность разделения оптически активных соединений на сорбентах, содержащих в качестве модификаторов наночастиц золота L-цистеин и бычий сывороточный альбумин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№09-03-00519-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №16.740.11.0331, 14.740.11.0614).

**Литература**

1. Sýkora D., Kašička V., Mikšík I. et al. Application of gold nanoparticles in separation sciences // J. Sep. Sci. 2010. V. 33. p. 372 – 387.
2. Liu F.-K., Wei G.-T., Cheng F.-C. Immobilization of a Monolayer of Bovine Serum Albumin on Gold Nanoparticles for Stereo-specified Recognition of Dansyl-norvaline // J. Chin. Chem. Soc. 2003. V. 50. № 4. p. 931 – 937.

Исследование 1,1'-дизамещенных солей 4,4'-бипиридиния различными вариантами масс-спектрометрии

Жиляев Д.И.<sup>1</sup>, Овчаров М.В.<sup>2</sup>

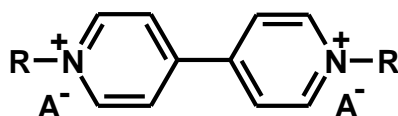
Студент, заведующий лабораторией

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup> Центр научных исследований и разработок ЦКП (НОЦ) РУДН, Москва, Россия

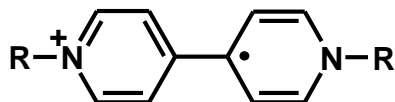
E-mail: dmitri.zhilyaev@gmail.com

1,1'-Дизамещенные соли дикатиона 4,4'-бипиридиния обладают высокой склонностью к восстановлению с образованием катион-радикалов. Один из представителей этого ряда соединений – паракват (R= CH<sub>3</sub>, A = Cl) является широко используемым в мире гербицидом. Представлялось интересным исследовать поведение такого типа соединений в различных условиях ионизации. В работе изучены масс-спектры приведенных ниже солей, полученные в условиях ионизации электронами (ИЭ), матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) и «прямого анализа в реальном времени» (DART):

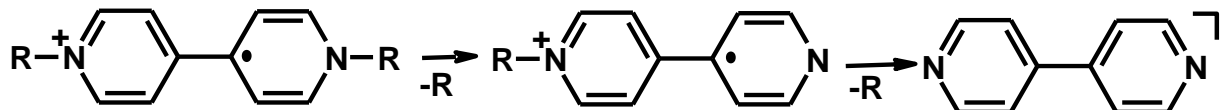


- 1 R=Me, A=Cl; 2 R=Me, A=Br; 3 R=Allyl, A=Br;  
 4 R=Bz, A=Cl; 5 R=Bz, A=PF<sub>6</sub>; 6 R=4-цианофенил, A=Cl;  
 7 R=гептил, A=Cl; 8 R=4-метоксифенил, A=Cl;  
 9 R=4-(бромметил)бензил, A=Cl;

Масс-спектры МАЛДИ и DARTоказались довольно близкими и содержали пики ионов, соответствующих дикатионной части молекул. Совершенно очевидно, что эти ионы являются катион-радикалами, которые образуются при отщеплении обоих анионов и восстановлении дикатиона. Их наиболее вероятная структура является такой же, как и при восстановлении солей в растворе:



В масс-спектрах ИЭ этих соединений, зарегистрированных с использованием прямого ввода образцов в ионный источник, наибольшим массовым числом также обладали пики ионов, соответствующих дизамещенному дипиридилу и являющихся катион-радикалами. Дальнейший распад этих ионов сопровождается последовательным отщеплением заместителей от N-атомов с образованием катиона N-замещенного 4-(4-пиридил)пиридиния и конечного катион-радикала дипиридила:



Обсуждаются механизмы образования катион-радикалов дипиридила в различных условиях масс-спектрометрирования. Показано, что для обнаружения таких соединений в объектах окружающей среды и реакционных смесях наиболее эффективным из рассмотренных методов ионизации является МАЛДИ.

**Расчет ионных равновесий в системе гепарин-ампициллин (антибиотик пенициллинового ряда)**

***Журавлев Евгений Вячеславович***

*Аспирант*

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

*E-mail: evgeniy-zhuravlev@mail.ru*

Гепарин – полисахарид, структуру которого составляют повторяющиеся дисахаридные звенья, включающие сульфатированные фрагменты  $\alpha$ -L-идуроновой кислоты и  $\alpha$ -D-глюкозамина, применяемый сегодня в качестве одного из самых доступных антикоагулянтных препаратов. Несмотря на то, что молекула гепарина относится к одной из наиболее изученных в химическом отношении, подробная информация об его биологической активности и роли в биохимических процессах отсутствует.

Данный природный полимер хорошо совместим с рядом биосистем, способен взаимодействовать с различными биологически активными веществами, при этом возможно как обоюдное усиление, так и снижение эффективности в результате образования комплексов различного состава.

Исследованию процессов комплексообразования гепарина с различными биологически активными веществами, а также с ионами ряда щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов посвящен ряд работ.

В качестве объектов исследования нами были выбраны ионные равновесия в системах, содержащих полианионы высокомолекулярного гепарина и ампициллина – антибиотика пенициллинового ряда.

В работе был использован стандартный фармакологический раствор высокомолекулярного гепарина производства «Московский эндокринный завод». Ионные равновесия в системе гепарин-ампициллин рассчитаны по данным рН-метрического титрования методом математического моделирования с помощью универсальной компьютерной программы AUTOEQUIL. Для данной системы получена информация о составе образующихся комплексных форм, определены десятичные логарифмы констант их устойчивости, построены диаграммы распределения комплексов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013гг». Номер конкурса НК-595П.

**Разработка программно-аппаратного комплекса для анализа сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии**

***Зайцев Сергей Михайлович***

*Студент (специалист)*

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

*E-mail: grunk11@gmail.com*

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) прочно закрепилась в последние десятилетия среди атомно-эмиссионных методов качественного и количественного анализа самых разнообразных объектов (от сталей и геологических пород до картин и узлов атомных реакторов) благодаря отсутствию стадии пробоподготовки и, как следствие, экспрессности и простоте проведения анализа. Стандартным детектором, т. н. “рабочей лошадкой”, для ЛИЭС до недавнего времени оставался ФЭУ, удобный в работе и обеспечивающий высокую чувствительность. Его недостатком является невозможность одновременно детектировать излучение в широком спектральном диапазоне. Поэтому в современных спектральных приборах стали применяться в качестве детекторов фотодиодные линейки и ПЗС матрицы. Однако, из-за небольшого времени свечения лазерной плазмы (3-50 мкс) и наличия интенсивного непрерывного фона, обусловленного обратным тормозным излучением электронов, подобные детекторы часто оказываются малоэффективны в ЛИЭС комплексах. Чтобы решить эти проблемы, ПЗС оснащаются усилителем яркости, который одновременно повышает чувствительность системы и выполняет функцию затвора, позволяя избавиться от непрерывного фона на начальном этапе развития лазерной плазмы и осуществлять съемку спектра в очень малом временном интервале ( $\sim 10^{-8}$  с).

В настоящей работе поставлено две задачи:

- 1) Разработка программного обеспечения в среде LabVIEW для работы с камерой, оснащенной ПЗС с усилителем яркости. Основной акцент сделан на то, чтобы программа обеспечивала экспериментатору удобный и быстрый доступ ко всем функциям устройства, заложенным производителями. Среда LabVIEW, выбранная для разработки управляющей программы, позволила легко создать визуальный интерфейс, понятный пользователю. Достоинство LabVIEW заключается еще и в том, что при необходимости можно интегрировать другие устройства в общую программу.
- 2) Разработка программного пакета для обработки экспериментальных и моделирования теоретических атомно-эмиссионных спектров. Данное ПО также работает в LabVIEW. Обработка включает в себя удаление фона из спектра, расчет пиковых и интегральных интенсивностей линий. Программа для построения модельных спектров работает на основе базы данных, содержащих сведения об атомных и ионных переходах элементов. При моделировании спектра учитываются все элементы, которые могут содержаться в исследуемом образце. Научная новизна работы состоит в идентификации линий в экспериментальном спектре с использованием модельного. Идея состоит в варьировании температуры, электронной плотности и содержания элементов при построении теоретического спектра до достижения определенного уровня корреляции смоделированного и экспериментального спектров.

Возможности разработанного программного пакета продемонстрированы на примере анализа нержавеющей сталей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №11-03-01187-а) и Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.1087).

**Физико-химическая идентификация режущего инструмента при исследовании  
разрезов на бумаге**

**Земцов Д.А., Нехорошев С.В.**

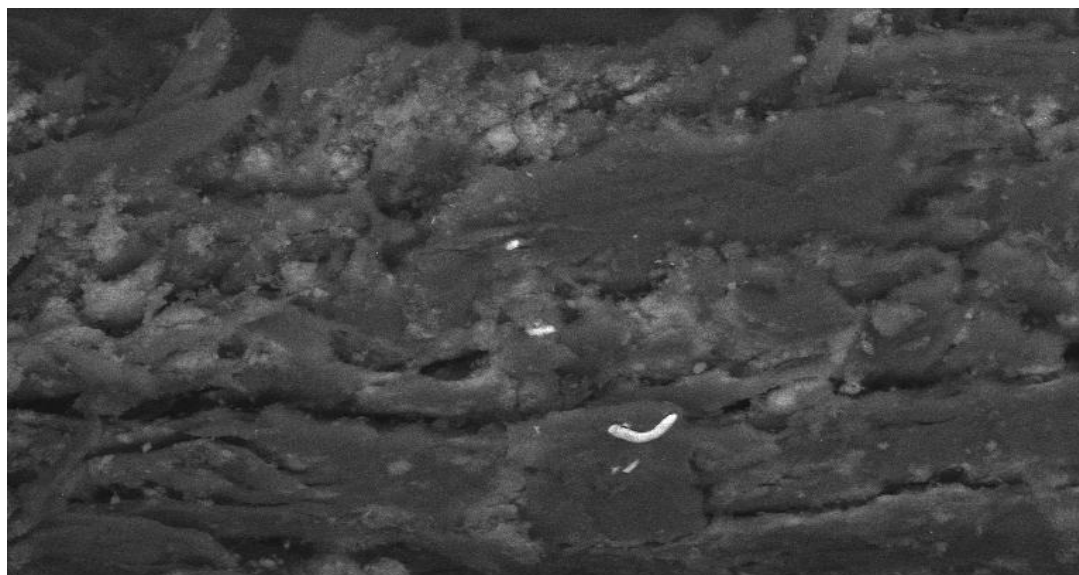
*Студент (бакалавр), к.х.н.*

*Югорский государственный университет, институт природопользования, кафедра  
химии, Ханты-Мансийск, Россия*

*E-mail: denis-zemcov@mail.ru*

Документы, фальшивые деньги, упаковка наркотиков и другие изделия из бумаги, довольно часто становятся объектами криминалистической экспертизы. При этом нередко возникает необходимость в идентификации посредством физико-химических методов анализа режущего инструмента, которым выполнен разрез на бумаге или обрезан край бумажного листа. Для решения подобных задач, а также с целью изучения следов металлизации, остающихся на бумаге после ее разрезания режущими инструментами, была проведена серия экспериментов [1,2].

Экспериментальные разрезы получали на одном листе бумаги при помощи канцелярских ножей, ножниц и резаков различных торговых марок (всего 12 образцов режущих инструментов). Рабочую поверхность каждого образца режущего инструмента исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском приборе для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV» а обнаружение следов металлизации на поверхности разрезов бумаги проводили методом СЭМ РСМА на электронном микроскопе «VEGA II LMU» фирмы «TESCAN» с применением детектора обратно-отраженных электронов (режим BSE при увеличении в 2000 раз). При этом на 1 см разреза бумаги обнаруживается примерно 5-10 металлических частиц около 10 мкм (рис. 1). Последующий микроскопический точечный элементный анализ обнаруженных частиц позволяет дифференцировать примененные для разрезания металлические режущие инструменты на железные, железоникелевые и железохромовые.



**Рис. 1.** Типичное изображение металлической частицы на поверхности бумаги.

**Литература:**

1. Паршиков Ю.И. Экспертное исследование бумаги. Пособие для экспертов-криминалистов. ВНИИОП МООП СССР, 1968.
2. Материалы VII открытой научно-практической конференции студентов, аспирантов Института природопользования Югорского государственного университета.

**Разработка простой химической тест-системы для определения антиоксидантной активности гидрофильных и гидрофобных веществ**

**Кавеленова С.М.<sup>1</sup>, Шушкова И.Г.<sup>2</sup>, Мартынова С.А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Студент, Волгоградский государственный медицинский университет, медико-биологический факультет, Волгоград, Россия

<sup>2</sup>Врач КЛД, Волгоградский областной клинический перинатальный центр №2, Волгоград, Россия

<sup>3</sup>Врач КЛД, Волгоградский областной клинический онкологический диспансер №1, Волгоград, Россия

E-mail: Sofiakavelenova@gmail.com, isurok@gmail.com, MartynovaLana@yandex.ru

Большинство заболеваний человека и животных сопровождаются развитием окислительного стресса. Ослабить его можно применением антиоксидантной терапии. Первым этапом поиска новых антиоксидантов (АО) обычно является скрининг в химических тест-системах. Хотя существует множество подобных тестов, большинство из них подходят только либо для гидрофильных, либо для гидрофобных АО. Это не позволяет корректно сравнивать антиоксидантную активность (АОА) при определении ее в различных тест-системах. Поэтому до сих пор актуальной задачей является разработка тест-систем, позволяющих определять АОА гидрофильных и гидрофобных АО в одинаковых условиях [1, 2]. Ранее было показано, что замена воды на диметилсульфоксид (ДМСО) в качестве растворителя аналита не влияет на величину АОА эталонного АО Trolox<sup>TM</sup> [3]. В данной работе мы оценили возможность определять АОА гидрофильных и гидрофобных веществ в тесте обесцвечивания АБТС-катион-радикала (ABTS<sup>•+</sup>).

В данной работе мы показали, что метод обесцвечивания ABTS<sup>•+</sup> с ДМСО линеен в широком диапазоне концентраций, хорошо воспроизводим, чувствителен и прост в исполнении. Было показано, что АОА гидрофильных АО галловой и аскорбиновой кислот не отличалась значимо при использовании растворов аналитов в ДМСО и в воде. Аналогично, гидрофобные АО кверцетин и морин проявляли сходную эффективность при растворении в ДМСО и в этаноле. Кроме того, мы показали, что предлагаемый протокол может применяться для анализа АОА гидрофобных соединений, не растворимых в воде или полярных органических растворителях. Был проведен сравнительный анализ различных показателей, традиционно используемых для выражения величины АОА. Выявлены предпочтительные показатели, позволяющие наиболее адекватно сравнивать эффективность различных АО между собой.

Таким образом, создание унифицированного протокола метода обесцвечивания ABTS<sup>•+</sup>, основанного на проведении анализа в присутствии апротонового растворителя ДМСО, позволяет проводить анализ антиоксидантных свойств липофильных и гидрофильных соединений в идентичных условиях. В совокупности все это делает данный протокол предпочтительным при проведении скрининговых исследований на наличие АОА.

Выражаем особую благодарность руководителю данной работы доценту, к.б.н. Зайцеву Валерию Геннадьевичу.

### **Литература**

1. Magalhaes L.M. et al. // Anal. Chim. Acta. 2008. 613 (1). p. 1-19.
2. Prior R.L. et al. // J. Agric. Food Chem. 2005. 53 (10). p. 4290-4302.
3. Шушкова И.Г. и соавт. // Кубанский медицинский вестник. 2009. 9 (114). с. 159-161.



**Определение примесей в производном дигидротиенопиридина методом ВЭЖХ**

***Калинина Татьяна Александровна***

*Студент*

*Обнинский институт атомной энергетики – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования*

*«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Физико-*

*энергетический факультет, Обнинск, Россия*

*E-mail: tatyana-a-kalinina@yandex.ru*

Производные дигидротиенопиридина являются антитромбоцитарными агентами, которые селективно ингибируют связывание аденозиндифосфата (АДФ) и его рецепторов на тромбоцитах, блокируя последующую АДФ-опосредованную активацию гликопротеина. Тем самым комплекс ингибирует агрегацию тромбоцитов.

Лекарственные средства на основе данных производных широко используются для профилактики ишемического инсульта, инфаркта миокарда и инсульта.

Молекулы производных тиенопиридина содержат асимметричный атом углерода, что приводит к существованию двух энантиомеров (R и S). Физиологически активной формой является S-энантиомер. Это означает, что содержание R-энантиомера в фармацевтических субстанциях должно быть тщательно контролируемо. Карбоновые кислоты исследуемого вещества, которые могут возникнуть в результате гидролиза эфирной группы при влиянии влажности и температуры воздуха, являются основными продуктами деградации.

В работе предложен способ определения сопутствующих примесей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Структура примесей была подтверждена при помощи масс-спектрометрического детектирования. Разделение проводили на обращенно-фазовой колонке в градиентном режиме, время анализа составило 10 минут.

Определение соотношения оптических изомеров проводили на хроматографической колонке Kromasil Amusoat. Показано, что оптимальной является подвижная фаза следующего состава: 5% изопропанол, 0,1% трифторуксусная кислота, 95% n-гексан.

Разработанные методики были успешно использованы для контроля качества фармацевтических субстанций на основе производных дигидротиенопиридина.

**Поведение компонентов системы Cu(II) Se(IV) на золотом электроде**

**Каменев Е.И, Корешкова А.Н.**

*Студент 4 курса, студентка 2 курса*

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

*E-mail: ukron@e1.ru*

Твердые электроды, применяемые в инверсионной вольтамперометрии (ИВ), изготавливают из различных углеродных материалов или благородных металлов. Применение рабочих (индикаторных) электродов из благородных металлов в ИВ ограничено. Это обусловлено малым перенапряжением водорода на электродах из платины, серебра и золота, а также растворением материала электрода при положительных потенциалах. Другим фактором, осложняющим их применение, является образование оксидных слоев металла, что требует постоянного обновления поверхности электрода в процессе измерения. Кроме того, металлы подложки могут взаимодействовать с выделяемыми элементами, образуя твердые растворы, интерметаллические (ИМС) или химические соединения.

Известно, что в ИВ для концентрирования Se(IV), As(III) и некоторых других деполаризаторов необходимо использовать вспомогательные элементы и образование электрохимических концентратов (ЭХК) в виде ИМС. Таким вспомогательным элементом часто является Cu(II), находящаяся в исследуемом растворе в качестве примеси, либо специально вводимая в раствор. Растворение ЭХК проводят с использованием катодного или анодного варианта ИВ, но и в том, и в другом случае результаты инверсионного определения будут существенно зависеть от состава и концентрации фонового электролита и вспомогательного элемента. Литературные данные по этим вопросам противоречивы. В одних работах указано, что наличие значительных количеств Cu(II) необходимо для получения аналитического сигнала (АС) Se(IV), тогда как другие авторы утверждают, что даже малые количества Cu(II) мешают определению [1, 2].

Получение дополнительной информации о процессах концентрирования и растворения образующихся ЭХК, а также формирования АС компонентов системы Cu(II)-Se(IV) и было целью данной работы.

Исследование проводили на компьютеризированном комплексе ХАН-2 («Алтей-аналит», г. Санкт-Петербург). Применяли трехэлектродную ячейку с неразделенными анодным и катодным пространствами, золотой дисковый индикаторный электрод ( $d = 1,5$  мм), хлоридсеребряный электрод сравнения с катионпроницаемой мембраной и вспомогательный электрод. Рабочие растворы помещали в электрохимическую ячейку ( $V = 10$  мл). Перемешивание раствора на стадии электроконцентрирования осуществляли путем вращения электрода ( $w = 2000$  об/мин). Исходный фоновый электролит готовили насыщением  $0,1$  М HCl (ос.ч.) хлоридом аммония (х.ч.). Разбавлением исходного фона дистиллированной водой получали рабочие растворы фонового электролита в интервале концентраций  $0,01$ - $0,07$  М. Кислород из исследуемых растворов не удаляли. Растворы деполаризаторов готовили разбавлением ГСО № 7779 и 7764 ( $1$  мг/см<sup>3</sup>) соответственно для Se(IV) и Cu(II).

Изучены зависимости АС Cu(II) и Se(IV) от потенциала и времени электролиза, скорости развертки напряжения, концентрации фона и деполаризатора. Полученные данные были использованы при определении Se(IV) в питьевой воде.

**Литература**

1. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008, 284 с.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: ХИМИЯ. 1982, 264 с.

**Совмещение дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и получения производных микотоксинов при определении их в зерне и кормах методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов**

***Карасева Надежда Михайловна***

*Аспирант*

*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и*

*Николая Григорьевича Столетовых, кафедра химии, Владимир, Россия*

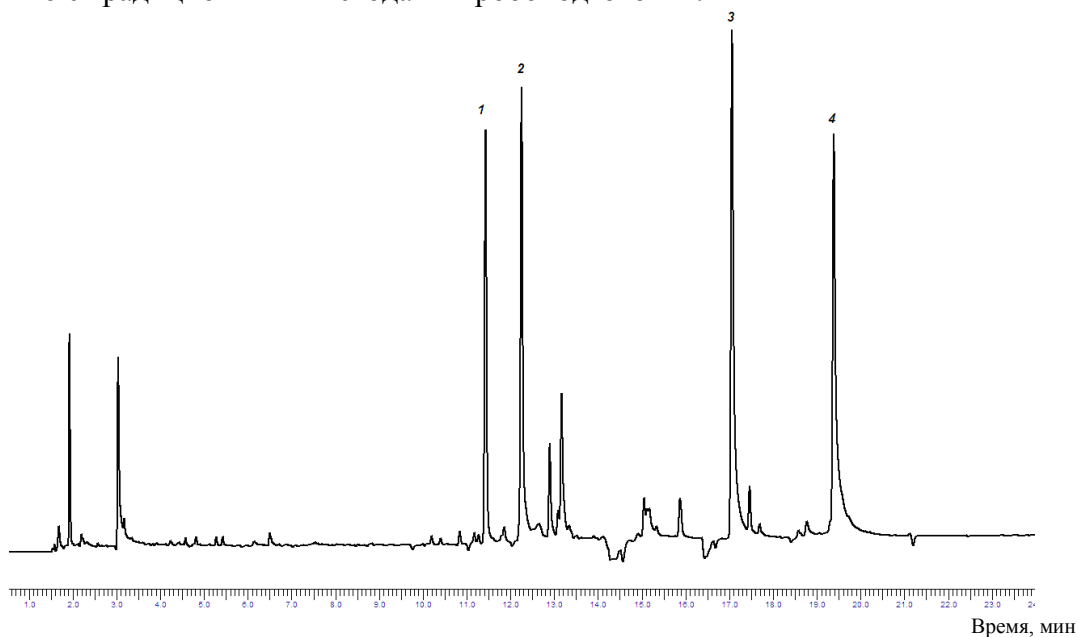
*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных», Владимир, Россия*

*E-mail: gaaday@mail.ru*

Микотоксины – токсичные вещества, выделяемые микроскопическими плесневелыми грибами. При благоприятных условиях для роста грибов (определенная влажность, температура) микотоксины интенсивно развиваются и способны загрязнять сырье растительного происхождения и различные продукты питания. Эти соединения обладают достаточно высокой молекулярной массой и характеризуются сложной органической матрицей. Анализ таких веществ является достаточно сложной и трудоемкой задачей.

В данной работе показана возможность определения трихотеценовых микотоксинов (НТ-2, Т-2, дезоксиниваленола (ДОН), ниваленола) (рис.) в зерне и кормах с применением дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции их из экстрактов, полученных по методу QuEChERS. Разработана быстрая и простая методика одновременного определения микотоксинов в зерне и комбикормах в диапазоне концентраций 0,03-3 мг/кг методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов. Микотоксины из образцов экстрагировали ацетонитрилом, экстракты очищали по методу QuEChERS. Производные целевых компонентов с трифторуксусным ангидридом получали одновременно с дополнительной очисткой и концентрированием экстракта дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ДЖЖМЭ). Продолжительность анализа составляет 1 ч, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,08.

Совместное применение метода QuEChERS и микроэкстракции позволило дополнительно очистить экстракт и повысить эффективность определения микотоксинов, а также способствовало упрощению и сокращению времени приготовления образцов по сравнению с традиционными методами пробоподготовки.



**Рис. 1.** Хроматограмма стандартных растворов микотоксинов после применения ДЖЖМЭ: 1 – ниваленол (4 мкг/мл), 2 – ДОН (4 мкг/мл), 3 –НТ-2 (4 мкг/мл), 4 – Т-2 (8 мкг/мл).

**Термохимическое изучение комплексообразования нитрилтриацетатов меди(II) и никеля(II) с аминокислотами в водном растворе**

***Киселева Ирина Сергеевна***

*Студент, 2 курс*

*Ивановский государственный университет*

*биолого-химический факультет, Иваново, Россия*

*E-mail: ir.kiselyova2011@yandex.ru*

Реакции образования смешаннолигандных комплексов с участием комплексонатов металлов представляют интерес по причине уникальной способности комплексонатов к поливариантной координации и сопровождающего эти реакции изменения дентатности хелатного лиганда. Ранее была изучена устойчивость смешаннолигандных комплексов этилендиаминтетраацетата Cu(II) с аминокислотами, содержащими дополнительные донорные группы (His, Lys, Orn, Arg, Cys, Met и др). Представляло интерес изучить смешанное комплексообразование с участием такого широко используемого комплексона как нитрилтриуксусная кислота Nta. Это имеет большое значение при рассмотрении вопроса о транспорте меди в организме человека, а также при выведении избытка меди и др. катионов биометаллов, оказывающего токсическое действие на организм, посредством хелатотерапии

В ходе работы была проведена серия рН-потенциометрических титрований растворов (NaMNta + HL·HCl) (M = Cu, Ni; L = His, Lys, Orn) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO<sub>3</sub>) при соотношениях MNta : L = 1:1 и 2:1. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1], основанной на минимизации функции правдоподобия  $F = \sum (p_c H_{\text{эксп.}} - p_c H_{\text{расч.}})^2$ , где  $p_c H = -\lg[H^+]$  - экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигается только при учете образования наряду с MNtaL (заряды опущены) смешанного комплекса состава MNtaHL, а также биядерной частицы состава (MNta)<sub>2</sub>L. Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1].

Полученные данные позволяют предположить наиболее вероятный тип координации аминокислотного остатка в смешанных комплексах MNtaL и MNtaHL. В случае соотношения MNta: L = 2:1 доминирующей комплексной частицей являлся биядерный комплекс состава (MNta)<sub>2</sub>L, в котором аминокислота, по всей видимости, выступает в качестве мостика, связывая координационные сферы двух нитрилтриацетатных комплексов Cu(II).

#### **Литература**

1. *Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 377.*
2. *Cheesman B.V., Arnold A.P., Rabenstein D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6359.*
3. *Krupp E.M., Milne B.F., Mestrot A. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. P. 1753.*

**Определение бериллия в почвах с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии**

***Кожнов Максим Олегович***

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: kozhnov13@yandex.ru*

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) превратилась в востребованный аналитический метод в течение последних двух десятилетий. Привлекательность метода ЛИЭС обусловлена очень простой, по сравнению со многими другими методами элементного анализа, подготовкой оборудования для проведения измерений. Так, чтобы получить лазерно-индуцированную микроплазму, необходимо только лишь сфокусировать лазерное излучение на поверхность образца или в его объём. Эмиссионные спектры образующейся лазерной плазмы используют для определения качественного и количественного состава анализируемого образца. Одной из основных проблем применения метода ЛИЭС является его относительно низкая чувствительность и плохая воспроизводимость. Для частичного решения этих проблем производится выбор наиболее чувствительных аналитических линий и линий внутреннего стандарта по соответствующим термодинамическим критериям.

Для выбора наиболее чувствительных линий бериллия, подходящих для проведения измерений, была проведена диагностика лазерной плазмы образцов почв по параметрам эмиссионных спектров: изучен характер эволюции температуры плазмы (по линиям Fe) и ее электронной плотности (по линии  $H_{\alpha}$  656 нм) в зависимости от времени наблюдения. С использованием найденных параметров были построены модельные спектры образцов почв, в которых были выбраны наиболее интенсивные линии бериллия. Содержание бериллия в пробных образцах определялось по этим линиям с использованием внутреннего стандарта. Правильность результатов анализа определена на основании паспортных данных о составе образцов почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №11-03-01187-а) и Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.1087).

**Хемосорбционная планарная хроматография в тест-методах анализа**

**Колодкин Иван Сергеевич**

*Соискатель*

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, факультет химии и экологии, Владимир, Россия*

*E-mail: ivanko\_78@mail.ru*

В связи с ростом негативных факторов влияния человеческой деятельности на окружающую среду, постоянно стоит вопрос о возможности проведения оперативной оценки уровня загрязняющих веществ в окружающей среде. Для решения такого рода задач уже достаточно долгое время используются различные системы экспресс-анализа, позволяющие без применения специальных приборов и инструментов химического анализа провести оценку содержания анализируемых веществ.

Классическим способом определения содержания анализируемого вещества является визуальная оценка степени изменения окраски индикаторной бумаги после ее контакта с анализируемым раствором. Несмотря на простоту использования таких тест-систем сфера их применения ограничивается низкой чувствительностью, не позволяющей проводить анализ на уровне ПДК анализируемого вещества, и относительно большой погрешностью полученных результатов ( $s_r > 0,5$ ). В связи с этим особый интерес вызывают тест-системы, использующие в своей основе принципы планарной хроматографии – тест-полосы [1]. Применение тест-систем такого рода позволяет перейти от полуколичественного анализа к количественному ( $s_r \leq 0,3$ ), так как в данном случае оценка содержания анализируемого вещества проводится по длине окрашенной или обесцвеченной зоны тест-полосы.

Предложенные в настоящее время тест-полосы в своей основе используют принципы осадочной хроматографии, что накладывает определенные ограничения на их дальнейшее развитие: малая растворимость в воде иммобилизованных на бумаге реагентов (не более  $10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  М при различных значениях рН и ионной силы раствора), малая растворимость образующегося на бумаге продукта реакции ( $K_s \leq 10^{-10}$ ), ограниченный круг реагентов, удовлетворяющих первому требованию, предъявляемому при их подборе.

Одним из способов устранения ограничений тест-систем, использующих принципы осадочной хроматографии, является применение матриц с ковалентно закрепленными реагентами. Не смотря на относительное технологическое усложнение получения таких матриц, открывается возможность расширить круг аналитических реагентов и определяемых веществ. Так были предложены тест-методики для количественного определения нитритов, нитратов, общей щелочности и кислотности растворов, пероксида водорода в атмосферных осадках и водах др. Также, возможно использование аналитических матриц с химически закрепленными реагентами в тест-методах анализа, использующих концентрирование продуктов реакции на поверхности или в объеме матрицы при пропуске через нее анализируемого раствора. Такой способ позволяет проводить экспресс-анализ на уровне ПДК и ниже.

### **Литература**

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002.

**Газовые сенсоры на основе систем трех электродов, объединенных капиллярными волокнами**

***Комкова Мария Андреевна***

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: mkomkova@gmail.com*

Неинвазивная клиническая диагностика является одним из главных направлений развития современной медицины. Основной проблемой создания методов неинвазивной диагностики является поиск экскреторных сред, содержание метаболитов в которых было бы скоррелировано с их содержанием в крови и тканевых жидкостях. В этой связи, конденсат выдыхаемого воздуха является уникальным объектом, содержащим более 200 биологически активных веществ, большинство из которых можно отнести к биомаркерам. Одним из важнейших маркеров является пероксид водорода. Наблюдая за его концентрацией, можно не только диагностировать наличие и тяжесть заболевания, но и контролировать эффективность проводимого лечения.

В работе представлен прототип новой диагностической установки для определения пероксида водорода в выдыхаемом воздухе без предварительного концентрирования, устройство которой можно схематически представить следующим образом: воздушный поток барботируется с помощью насоса через водные растворы пероксида различных концентраций, насыщаясь при этом микрокаплями соответствующего раствора. Подобная процедура имитирует выдыхание человеком воздуха, содержащего микрокапли тканевой жидкости дыхательных путей. Затем образец поступает в рабочую камеру системы, проходит через капиллярные волокна, смоченные электролитом, и попадает на электрод, на котором регистрируется аналитический сигнал, и далее выводится из системы.

Предварительное тестирование системы проводилось при помощи модельных водных растворов пероксида с концентрациями, отвечающими диапазону содержания данного метаболита в выдыхаемом воздухе, барботируемых воздушным потоком.

Определение пероксида велось наиболее чувствительным и селективным методом, а именно, амперометрической детекцией с помощью электрода, модифицированного берлинской лазурью [1]. В ходе оптимизации сенсорной системы варьировали ряд ее параметров. При этом в качестве основных характеристик рассматривали чувствительность и соотношение сигнал/шум. Найдено расстояние между электродами, позволяющее работать при оптимальном соотношении сигнал/шум для системы. В ходе исследования влияния скорости подаваемого с систему воздушного потока установлена оптимальная - 15 л/ч. Подобраны также капиллярные волокна (фильтровальная бумага определенной плотности), обеспечивающие наибольшую чувствительность и приемлемые шумовые характеристики для разработанной системы.

В ходе испытаний получена градуировочная зависимость для определения пероксида водорода с помощью разработанной системы. Чувствительность, рассчитанная как тангенс угла наклона соответствующей зависимости, составила 10 А/(М·см<sup>2</sup>).

Таким образом, был разработан прототип новой, простой в эксплуатации и чувствительной диагностической системы для анализа пероксида водорода непосредственно в выдыхаемом воздухе, минуя стадию пробоподготовки.

### **Литература**

1. A.A. Karyakin, Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and Analytical applications (review) // *Electroanalysis*. 2001. V. 13. p. 813-819.

**Определение загрязнителей эстрогенного характера в продуктах питания  
с использованием сочетания методов QuEChERS  
и дисперсионной жидкостно – жидкостной микроэкстракции  
методом газо-жидкостной хроматографии**

***Королёв Дмитрий Сергеевич***

*Аспирант*

*Владимирский Государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,*

*Факультет химии и экологии, Владимир, Россия*

*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»*

*E-mail: bbzanko@rambler.ru*

Разработана простая и экономичная методика определения бисфенола А и диэтилстильбэстрола в широком круге пищевых продуктов с использованием сочетания методов QuEChERS и дисперсионной жидкостно – жидкостной микроэкстракции методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата. Анализируемые вещества извлекали из твердых проб ацетонитрилом согласно методу QuEChERS, после чего концентрирование проводили при помощи микроэкстракции, где в качестве экстрагента был использован тетрахлорметан, диспергатора – конечный экстракт по методу QuEChERS. Микроэкстракцию проводили в среде бидистиллированной воды без добавления солей и изменения рН. Эффективность диспергирования увеличивали обработкой полученной эмульсии ультразвуком. Дериватизацию проводили трифторуксусным ангидридом при температуре 60 °С с добавлением катализатора триэтиламина.

Были подобраны оптимальные объемы и условия для микроэкстракции бисфенола А и диэтилстильбэстрола, степень извлечения которых близка к 100%, а степень концентрирования конечного экстракта - 40. Интервал линейности градуировочного графика составил 0,05 – 10 и 0,02 – 5 мкг/мл для бисфенола А и диэтилстильбэстрола соответственно. Диапазоны определяемых концентраций в мясе, креветках, мидиях, консервированных овощах и фруктах составили 1 – 250 и 0,5 – 125 мкг/кг для бисфенола А и диэтилстильбэстрола соответственно.



**Потенциометрические сенсоры, чувствительные к цефотаксиму**

*Косырев С.С.<sup>1</sup>, Снесарев С.В.<sup>2</sup>*

*1Студент, 2аспирант*

*Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского,*

*Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: snesarevsv@rambler.ru*

С повсеместным внедрением в лечебную практику антибиотиков широкого спектра действия очень важной проблемой становится их определение. Разработка чувствительных, надежных, точных, относительно простых и быстрых методов определения  $\beta$ -лактамных антибиотиков является актуальной задачей современной аналитической химии. Такие методы позволят обнаруживать концентрацию антибиотика в биологических жидкостях, а также остаточные количества антибиотиков в сырье и продуктах животного происхождения и избежать попадания загрязненной антибиотиками продукции к потребителю.

Цефотаксим относится к антибиотикам цефалоспоринового ряда и находит широкое применение в антимикробной химиотерапии. Развитие электроаналитической химии определения органических веществ является использование комплексов металлов с определяемым веществом. В настоящей работе для разработки потенциометрических сенсоров, селективных к беталактамным антибиотикам, весьма перспективным оказался подход, основанный на применении в качестве ЭАК ионных ассоциатов тетраалкиламмония с комплексами серебра с цефотаксимом.

В работе использовали препараты цефотаксима фармакопейной чистоты. В качестве чувствительных компонентов мембран использованы органические ионообменники на основе тетрадециламмония (TDA) и диметилдистеариламмония (DMDSA) с комплексами серебра (I) с цефотаксимом. Концентрацию электродноактивных соединений варьировали от 0,5 до 2,0 масс.%. Соотношение компонентов ПВХ:ДФФ = 1:3. Перед работой сенсоры кондиционировали в течение суток в  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворе цефотаксима.

В настоящей работе проведена оценка количественных характеристик комплексного соединения серебра (I) с цефотаксимом. Спектрофотометрическим методом установлен стехиометрический состав комплекса; при pH 8,1 преимущественно образуется соединение состава  $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2^-$ . Логарифм константы устойчивости образующегося комплекса составляет  $7,27 \pm 0,06$ .

Определены физико-химические свойства ЭАК. Установлено, что исследуемые соединения  $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2^- \text{TAA}^+$  являются малорастворимыми ( $K_s = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  и  $(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$  для  $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2^- \text{TDA}^+$  и  $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2^- \text{DMDSA}^+$  соответственно).

Оценены электроаналитические и операционные характеристики новых потенциометрических сенсоров на основе катионов тетраалкиламмония и анионов комплексных соединений серебра (I) с цефотаксимом. Сенсоры проявляют чувствительность к цефотаксиму в диапазоне концентраций  $1(5) \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$  М. Угол наклона сенсоров в растворе цефотаксима составляет 53-55 мВ/рС;  $C_{\text{min}, p} = 7 \cdot 10^{-6}$  М. Время отклика - 25-50 сек, дрейф потенциала - 1-2 мВ/сут, срок службы - 1,5 месяца.

В настоящей работе определены коэффициенты селективности исследуемых сенсоров к ряду неорганических анионов ( $K_{i/j} = n \cdot 10^{-3} (10^{-2})$ ) и  $\beta$ -лактамным антибиотикам ( $K_{i/j} \rightarrow 1$ ).

Рассчитаны параметры перекрестной чувствительности сенсоров: средний наклон электродной функции ( $49 < S_{\text{cp}} < 51$ ), фактор неселективности ( $0,77 < F < 0,94$ ), фактор воспроизводимости ( $132 < K < 148$ ). Полученные данные указывают на возможность использования исследуемых сенсоров в мультисенсорном анализе смесей  $\beta$ -лактамных антибиотиков.

**Анализ полиметиленафталинсульфоната методом MALDI-TOF**

**Краснова Татьяна Александровна**

*Аспирант*

*Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,  
факультет химии и экологии, Владимир, Россия*

*E-mail: krasnova-ta@mail.ru*

Моделирование свойств различных строительных материалов сейчас практически невозможно без применения специальных химических добавок.

Потребительские свойства модификаторов и их стабильность в значительной степени зависят от строения и характеристик синтезированных олигомеров и полимеров.

Существующие методы контроля не позволяют в полной мере оценить свойства выпускаемой продукции. При производстве описанных модификаторов наиболее важным параметром является молекулярно-массовое распределение.

Рассмотрена возможность применения масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной диссоциацией/ионизацией в сочетании с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) для установления молекулярно-массового распределения олигомера полиметиленафталинсульфоната (ПМНС) – модификатора строительных материалов на основе портландцемента.

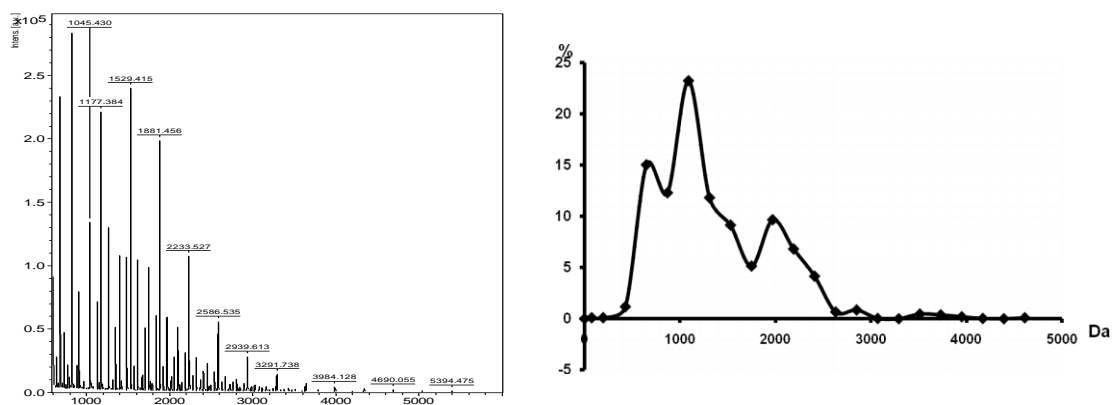
Показано применение метода MALDI-TOF для определения молекулярно-массового распределения смеси олигомеров ПМНС в диапазоне масс от 600 Da до 6000 Da.

Использовали MALDI-TOF масс-спектрометр Autoflex III smartbeam (Bruker). Для определения использовалась протонированная форма олигомера – полиметиленафталинсульфокислота. Для повышения разрешающей способности использовали режим работы с рефлектроном, основные параметры анализа: используется ультрафиолетовый азотный лазер с длиной волны 337 нм, с длиной импульса 3 нс и мощностью лазерного излучения в диапазоне  $10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

Изучены спектры, полученные при применении  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричной кислоты, 2,5-дигидроксибензойная кислота, синапиновой кислоты в качестве матриц и соли цезия в качестве катионизирующего агента.

Установлено предпочтительное применение  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричной кислоты в качестве матрицы в связи с увеличением разрешающей способности метода относительно тяжелых фракций олигомеров.

По масс-спектрам рассчитаны значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс олигомера и его полидисперсности:  $M_N = 1366,6$  и ПД = 1,19.



Масс-спектр и молекулярно-массовое распределение смеси олигомеров полиметиленафталинсульфокислоты

Продолжается изучение влияния матрицы, типа катионизирующего агента и их соотношения на определение молекулярно-массового распределения олигомеров ПМНС.

**Оценка повреждения ДНК с помощью ДНК-сенсоров на основе поли(Нейтрального Красного)**

**Кузин Ю.И., Порфирьева А.В., Савельева М.А.**

*Студент*

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

*E-mail: yzinkyra@mail.ru*

Установление повреждения ДНК - важная задача биоанализа, направленная на решение задач ранней диагностики онкологических заболеваний, выявление загрязнения окружающей среды, оценку генотоксичности индивидуальных химических соединений и промышленных продуктов. Нами разработаны ДНК-сенсоры путем электрополимеризации Нейтрального Красного и электростатической самосборки биочувствительного слоя с нативной ДНК на поверхности пьезокварцевого резонатора или стеклоуглеродного электрода. Глубину повреждения ДНК и действие низкомолекулярных интеркаляторов регистрировали по параметрам электрохимического импеданса, массе покрытия и вольтамперным характеристикам биосенсора.

Пьезокварцевое микровзвешивание проводили при полимеризации красителя из раствора ДНК в режиме многократного циклирования потенциала с одновременной регистрацией изменения массы пленки. Полученные результаты сопоставляли с характеристиками сенсора, изготовленного путем последовательной полимеризации и капельного нанесения ДНК в бестоковом режиме. Как показано, в присутствии ДНК уменьшалась удельная масса покрытия при сохранении морфологии вольтамперных кривых. Получены количественные закономерности, связывающие состав реакционной смеси и электрохимические характеристики покрытия с параметрами пьезокварцевого микровзвешивания. Повреждение ДНК проводили с помощью реактива Фентона ( $\text{FeSO}_4$  – ЭДТА –  $\text{NaOH}$  –  $\text{H}_2\text{O}_2$  – аскорбиновая кислота). Обнаружено значимое уменьшение массы покрытия, симбатное времени воздействия и концентрации пероксида водорода. Электростатическая аккумуляция ДНК и добавление интеркалятора (даунорубицин) увеличивала сопротивление переноса заряда на 60-70% в связи с уплотнением поверхностного слоя и диффузионным торможением переноса редокс-индикатора (феррицианид-ионы). Параллельно снижалась емкость поверхностного слоя в силу уменьшения разделения заряда при электростатических взаимодействиях ДНК с полимерной формой медиатора. Реактив Фентона уменьшал оба параметра в 2.0-2.5 раза в силу частичного разрушения слоя ДНК или нарушения его целостности. Одновременно происходило характеристическое изменение положения и высоты пиков окисления-восстановления на вольтамперограммах, а также необратимых пиков, наблюдаемых при более анодных потенциалах и относимых к продуктам окислительной деградации компонентов поверхностного слоя. Проведена оптимизация условий регистрации окислительного повреждения ДНК, обеспечивающая максимальную чувствительность отклика биосенсора.

Полученные результаты могут найти применение для оптимизации условий получения биорецепторных покрытий ДНК-сенсоров, предназначенных для регистрации ДНК-повреждающих факторов.

---

Исследования проводили при поддержке Минобрнауки (ФЦП «Кадры», гос.контракт № 16.740.11.0472).

**Дисперсионное жидкостно-жидкостное микроэкстракционное концентрирование гербицидов класса производных мочевины и последующее их определение в природных водах методом ВЭЖХ**

**Лаврухин Дмитрий Константинович**  
*Аспирант*

*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, факультет химии и экологии, Владимир, Россия*  
*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»*  
*E-mail: dmitry.k.lav@gmail.com*

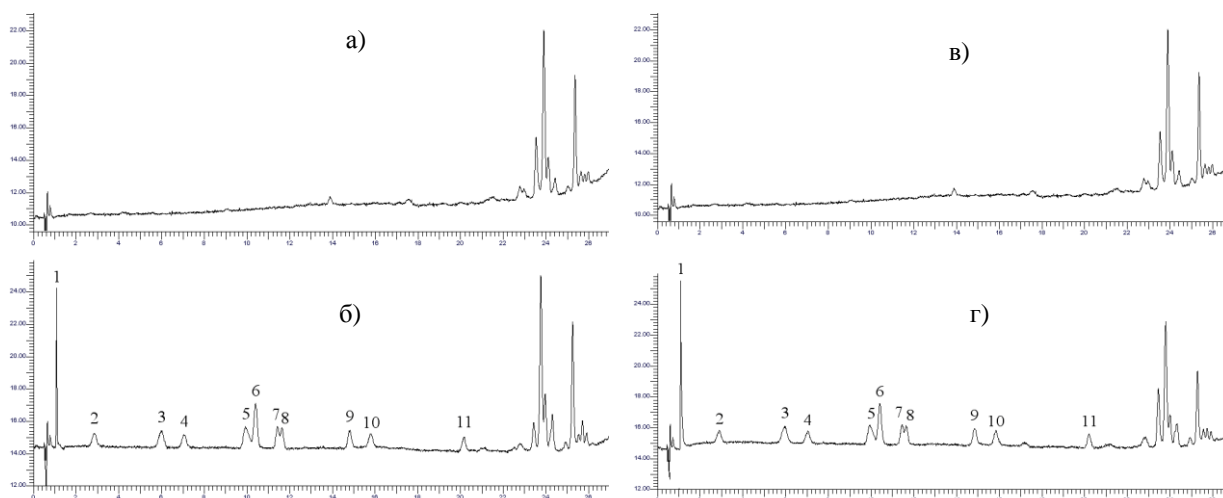
Производные мочевины широко используются в агрохимии в качестве гербицидов, ингибирующих фотосинтез сорных растений. Вследствие их хорошей растворимости в воде, они могут попадать в грунтовые, поверхностные и питьевые воды.

Цель данной работы состояла в разработке и упрощении методики определения 11 производных мочевины (этилентиомочевина, фенурон, метоксурон, монурон, хлортолурун, изопротурон, метобромурон, диурон, линурон, хлорбромурон, дифлубензурон) в природной воде методом ВЭЖХ при извлечении их методом ультразвуковой дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ).

В работе использовали жидкостной хроматограф с диодноматричным детектором Flexar DAD (Perkin-Elmer, США). Разделение проводили на колонке (150×3,9 мм) XTerra™ RP<sub>18</sub> (3 мкм) (Waters, США) в режиме градиентного элюирования подвижной фазы вода - ацетонитрил (об. %): 20 (0 мин), 40 (10-15 мин), 80 (26-34 мин) и 20 (34-32 мин). Расход подвижной фазы 1,2 мл/мин, длина волны детектора 240 нм, объем вводимой пробы 10 мкл.

Исследуемые пестициды извлекали из анализируемой воды методом ДЖЖМЭ дихлорметаном с диспергированием его ультразвуком. Экстрагент отделяли центрифугированием и переносили его при помощи микрошприца вместимостью 100 мкл в микрофлакон, отдували в токе аргона досуха. Сухой остаток растворяли в 30 мкл ацетонитрила и использовали для хроматографирования. Диапазоны определяемых содержаний гербицидов в природной воде составили 0,3-20 мкг/л.

Степени извлечения пестицидов составили 50-98 %, коэффициенты концентрирования 78-160, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,06. На рис. 1 представлены примеры хроматограмм колодезной и артезианской вод в отсутствии и присутствии (4 мкг/л) изучаемых гербицидов.



**Рис. 1.** Хроматограммы экстрактов в отсутствии (а, в) и присутствии гербицидов (б, г) для артезианской (а, б) и колодезной (в, г) вод. 1 – этилентиомочевина; 2 – фенурон; 3 – метоксурон; 4 – монурон; 5 – хлортолурун; 6 – изопротурон; 7 – метобромурон; 8 – диурон; 9 – линурон; 10 – хлорбромурон; 11 – дифлубензурон.

**Исследование тяжелой смолы пиролиза методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии**

*Лебедева Марина Александровна*

*Младший научный сотрудник*

*Научный центр СИБУРа по химическим технологиям ООО «НИОСТ»*

*E-mail: lma-niost@mail.ru*

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) образуется в качестве побочного продукта на этиленовых производствах. Химический состав определяется хроматографическими методами в основном для низкомолекулярных компонентов легкой фракции, что составляет около 60% ТСП. Для определения наиболее перспективных направлений ее переработки необходимо также знать состав тяжелой фракции ТСП (около 40%). Для этого проводилось разделение ТСП методом адсорбционной экстракции с использованием аппарата Сокслета. Полученные фракции ТСП исследовались методом пиролитической ГХ-МС. Состав летучих продуктов термодеструкции ( $T_p=800^\circ\text{C}$ ) позволяет получить информацию о строении и количественном соотношении их структурных фрагментов. Было определено, что в состав тяжелой фракции ТСП входят 12% масел, 20% смол и 11% асфальтенов. Особенности состава основных типов углеводородов ТСП приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения состава масел, смол и асфальтенов

Формула	Название соединения	Содержание, %		
		масла	смолы	асфальтены
$C_{7-10}H_{8-12}$	гомологи бензола	0,52	10,04	13,79
$C_{9-8}H_{12-14}$	инден и его гомологи	0,88	7,98	11,60
$C_{10-14}H_{8-16}$	нафталин и его гомологи	0,96	7,80	7,45
$C_{12-16}H_{10-18}$	дифенил и его гомологи	0,12	2,16	2,92
$C_{13-14}H_{10-12}$	флуорен и его гомологи	0,77	2,00	6,96
$C_{14-17}H_{10-16}$	фенантрен/антрацен и их гомологи	5,79	3,62	2,89
$C_{16-19}H_{10-16}$	пирен и его гомологи	16,31	2,48	3,94
$C_{18-21}H_{12-18}$	хризен и его гомологи	14,91	6,27	5,45
$C_{20-23}H_{12-18}$	перилен/бензопирен и их гомологи	10,58	6,52	1,78

Масла представляют собой смесь низкомолекулярных, а смолы и асфальтены высокомолекулярных конденсированных ароматических соединений. Определен индивидуальный состав масел, состоящих в основном из 3-6-ти ядерных ароматических углеводородов. Установлены основные структурные фрагменты смол и асфальтенов. Смолы преимущественно сконструированы из 1-2-ух и немного в меньших количествах 4-5-ти ядерных ароматических углеводородов. Асфальтены состоят в основном из 1-2-ух и в меньших количествах 3-4-х ядерных ароматических углеводородов. По данным ИК-спектроскопии в асфальтенах в отличие от масел и смол присутствует карбонатная ( $\nu=711\text{cm}^{-1}$ ) и карбонильная группы ( $\nu=1677\text{cm}^{-1}$ ).

Суммарный состав тяжелой фракции ТСП (масла, смолы, асфальтены) по основным структурным фрагментам близок составу нефтеполимерной смоле (НПС) коммерческой марки «Пиропласт Polimar Plast». Таким образом, ТСП может использоваться для получения НПС путем отгонки летучих продуктов (выход НПС не более 30%) или проведением дополнительной полимеризации с целью увеличения выхода НПС.

**Протолитические свойства некоторых замещенных акридонсульфокислот**

*Лепина Анастасия Валентиновна*

*Аспирант*

*Курский государственный университет,  
естественно-географический факультет, Курск, Россия*

*E-mail: nas.lepina@yandex.ru*

В аналитической химии акридон и его замещенные используют как флуоресцентные кислотно-основные индикаторы и реагенты на различные ионы. Так акридон известен как реагент на церий (IV), хром (VI) и ванадий (V); 4-карбоксиакридон на метаванадат-ион. Предложен спектрофлуориметрический метод определения хрома 4-карбоксиакридоном.

Протолитические равновесия, в которых участвует реагент, характеризуют реакционную способность его определенных функциональных групп. В связи с этим при рассмотрении возможностей аналитического применения реагентов необходимо исследовать их кислотно-основные свойства. Спектрофотометрически и флуориметрически изучены протолитические свойства акридона, метоксиакридона. Замещенные акридонсульфокислоты растворяются в воде, поэтому изучение их кислотно-основных свойств можно вести методом потенциометрического титрования.

Исследовали протолитические свойства замещенных акридонсульфокислот: 4-бром-6-сульфоакридон (реагент 1), 4-метил-6-сульфоакридон (реагент 2), акридон-2-сульфокислота (реагент 3) и 4-карбокси-6-сульфоакридон (реагент 4). Реагенты представляют собой вещества желтого или серо-желтого цвета, хорошо растворимые в спирте, ледяной уксусной кислоте, воде.

Титрование реагентов производили методом отдельных навесок в области pH 1,6–10,5 стандартным раствором 0,1 М гидроксида натрия, при перемешивании азотом, при температуре 20<sup>0</sup>С. pH контролировали с помощью иономера И-130. По полученным данным строили дифференциальную и интегральную кривые для каждого исследуемого реагента. Константы депротонизации рассчитывали для S-образного участка кривой потенциометрического титрования по уравнению Гендерсона-Хассельбаха.

Получены следующие результаты (n=3, P=0,95): 4-бром-6-сульфоакридон (pK<sub>2</sub>=4,61; S<sub>r</sub>=0,058); 4-метил-6-сульфоакридон (pK<sub>2</sub>=4,11; S<sub>r</sub>=0,179); акридон-2-сульфокислота (pK<sub>2</sub>=4,68; S<sub>r</sub>=0,157); 4-карбокси-6-сульфоакридон (pK<sub>1</sub>=3,21; S<sub>r</sub>=0,012; pK<sub>2</sub>=6,03; S<sub>r</sub>=0,058).

Исследуемые реагенты находятся в виде ассоциата катиона протонированного по иминогруппе и сульфкатиона, что подтверждается соответствием массы навески каждого реагента количеству эквивалентов щелочи, расходуемой на титрование. При pH<2, происходит депротонизация сульфогрупп реагентов. Первая из регистрируемых констант для реагентов 1-3 характеризует депротонизацию групп –NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Значение 1-й константы депротонизации 4-карбокси-6-сульфоакридона относится к карбоксильной группе, 2-й к депротонизации группы –NH<sub>2</sub><sup>+</sup>: отличие ее на 2 порядка от аналогичных констант реагентов 1-3 связано с удерживанием протона иминогруппы водородной связью кислородом карбоксильной группы.

**Колонки для капиллярного электрофореза с поливинилпиридиновым покрытием**

**Маерле Кирилл Владимирович**

*М.н.с., к.х.н.*

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

*E-mail: kirill.maerle@gmail.com*

В настоящее время для разных вариантов капиллярного электрофореза разработано множество методик. Для некоторых объектов требуется предварительная специальная подготовка пробы или самого капилляра. Например, при анализе анионов в фоновом электролите используется цетилтриметил аммоний бромид (ЦТАБ), который формирует на стенках капилляра адсорбционный двойной слой и инвертирует отрицательный заряд стенок капилляра на положительный; кроме того, добавляют оксид хрома (VI) для непрямого УФ детектирования анионов и диэтаноламин в качестве стабилизатора pH. При работе с таким электролитом требуется выдерживать значения pH с точностью  $\pm 0.1$ , что удаётся не всегда.

При использовании разработанных нами капиллярных колонок с привитым пиридиновым покрытием нет необходимости вводить ЦТАБ в фоновый электролит, т.к. четвертичные атомы азота закреплены ковалентно. Состав буфера упрощается, диапазон рабочих значений pH расширяется. Сорбционные качества стационарной фазы в режиме капиллярного электрофореза не являются определяющими в ходе анализа, и для проведения экспериментов было достаточно колонок с монослойным покрытием. При этом поливинилпиридиновые привитые колонки оказались химически стабильнее по сравнению с колонками, обработанными просто пиридином. Таким образом, простая модификация стенок капилляра 3-бромпропил-трихлорсиланом и затем 4-винилпиридином даёт стабильные колонки с полимерным анионообменным покрытием.

Эффективность колонки была изучена при делении карбоновых кислот в водно-органической смеси, представляющей собой продукты реакции окисления n-гексана в присутствии металлокомплексного катализатора. Проведение анализов по стандартной методике с применением ЦТАБ, бензойной кислоты и диэтанолamina не позволило решить поставленную задачу. Компоненты пробы взаимодействовали с компонентами электролита, результаты анализов были невозпроизводимы, а количественная оценка содержания карбоновых кислот в продуктах окисления отличалась от результатов, полученных методом газовой хроматографии.

Использование капиллярной колонки с поливинилпиридиновым покрытием в режиме капиллярного электрофореза позволило отказаться от применения ЦТАБ в фоновом электролите, результатом чего стало более точное определение целевых продуктов в анализируемых пробах.

Таким образом, полые колонки с привитым поливинилпиридиновым покрытием хорошо зарекомендовали себя как надёжный метод анализа смесей органических кислот в присутствии мешающих компонентов.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»

**Определение свободных аминокислот в биологически активных добавках методом жидкостной хроматографии гидрофобных взаимодействий (HILIC) с масс-спектрометрическим детектированием**

***Мартыненко Валерия Валерьевна***

*Магистр*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

*Обнинский институт атомной энергетики,*

*физико-энергетический факультет, Обнинск, Россия*

*E-mail: valeriya\_korchag@mail.ru*

В клетках и тканях живых организмов насчитывают более 200 различных аминокислот, большая часть которых синтезируется в печени. Однако существует 20 незаменимых аминокислот, которые человек обязательно должен получать из пищи или биологически активных добавок. Благодаря огромной важности аминокислот в жизни человека, определение их в пищевых продуктах и фармацевтических препарат является актуальной задачей аналитической химии.

На сегодняшний день аминокислоты определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Существует два подхода: прямой метод определения на хиральных неподвижных фазах и метод определения дериватизированных аминокислот с использование обращенно-фазовой ВЭЖХ. Основными недостатками этих подходов является отсутствие данных о способах взаимодействия дериватизированных аминокислот с функциональными группами сорбента и длительность пробоподготовки образца.

В данной работе предложен метод определения аминокислот с использование жидкостной хроматографии гидрофобных взаимодействия (HILIC - Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) с масс-спектрометрическим детектором. Подобраны оптимальные условия разделения для 14 L-аминокислот, рассмотрены два способа ионизации: химическая ионизация и ионизация в электрическом поле. Полученный метод обладает такими достоинствами, как высокая селективность, чувствительность, возможность определения нескольких компонентов одновременно. Одним из основных достоинств данного подхода является его экспрессность: определение самих аминокислот, а не их производных позволяет сократить время на пробоподготовке.



**Определение фосфонатных производных 1-алкилпурина методом ВЭЖХ с использованием монолитной неподвижной фазы**

***Марченкова Полина Андреевна***

*Студент*

*Обнинский институт атомной энергетики Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»,*

*факультет естественных наук, Обнинск, Россия*

*E-mail: marchenkova\_polina@mail.ru*

Фосфонатные производные 1-алкилпурина нашли широкое применение в медицине, в частности лекарственные средства на их основе включены в состав комбинированной антиретровирусной терапии у взрослых при лечении ВИЧ-1 инфекции и зарегистрированы в России как препараты для лечения гепатита В. В связи с этим определение фосфонатных производных 1-алкилпурина представляется в настоящий момент весьма актуальной проблемой.

Одним из самых распространенных подходов к определению примесей в производных 1-алкилпурина на сегодняшний день является способ, описанный в документации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ). Согласно данной методике, сопутствующие примеси определяют хроматографически с использованием спектрофотометрического детектирования. Существенным недостатком указанной методики является длительность: анализ одного образца без учета пробоподготовки занимает порядка 80 минут.

В данной работе представлена модифицированная методика определения фосфонатных производных 1-алкилпурина методом ВЭЖХ. Экспрессность метода достигается за счет использования монолитной неподвижной фазы. Благодаря уникальности ее структуры (сорбент синтезируется непосредственно в самой колонке *in situ*), возможно избежать сверхвысоких давлений в хроматографической системе, и исключить необходимость ее заполнения и затраты на достижение плотной гомогенной упаковки.

Разработанная методика была успешно использована для анализа исходного сырья, реакционных смесей, количественного определения целевого компонента и примесей в конечном продукте. Полное разделение трех основных примесей достигается за 4 минуты в градиентном режиме элюирования. Предел обнаружения для основной примеси (моноэфира фосфоната алкилпурина) и целевого компонента составил 40 и 30 нг/мл соответственно.

**Сорбционные свойства пористого полимера на основе метакриловой кислоты**

*Мозговой Олег Сергеевич*

*Студент*

*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: skill15@mail.ru*

Пористые полимерные сорбенты находят широкое применение для решения задач концентрирования, разделения и очистки. Однако в настоящее время сравнительно мало литературных данных по сорбентам—представляющим собой пористые полимеры на основе метакриловой кислоты. Целью настоящей работы является выявление сорбционных и термодинамических свойств пористого полимера DIAION HP-2MG.

Изучаемым сорбентом являлся пористый полимер DIAION HP-2MG на основе метакриловой кислоты, с удельной поверхностью  $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером пор  $170 \text{ \AA}$ .

Исследование проводилось методом инверсионной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась стальная колонка  $500 \times 3 \text{ мм}$ . В качестве тест-сорбатов были выбраны вещества, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Полученные таким образом значения удельных удерживаемых объемов ( $V_g$ ), мл/г, будут пропорциональны константам Генри, и могут служить характеристиками свойств сорбента. Из зависимости  $\ln V_g$  от  $1/T$  были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ) и энтропии сорбции ( $-\Delta S$ ), кДж/моль и Дж/моль\*К соответственно.

Установлено, что для поверхности изучаемого полимера характерна физическая адсорбция. Также было выявлено, что для исследуемого сорбента не наблюдается молекулярного эффекта.

В настоящей работе установлено, что исследуемый сорбент является более полярным, чем полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола.

Полученные данные позволяют рекомендовать исследуемый полимер для эффективного микроконцентрирования полярных загрязнителей.

**Анализ воды рек Твери на содержание нитрит-ионов<sup>1</sup>**

**Морозов Егор Геннадьевич**

*Студент 5 курса*

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

*E-mail: egor-morozoff@rambler.ru*

Органы санэпиднадзора нашей страны допускают содержание нитрит-ионов в питьевой воде не более 3,3 мг/л, однако ПДК сбросов промышленных вод в канализацию по нитрит-ионам составляет 0,08 мг/л. В связи с этим перед нами была поставлена актуальная задача по мониторингу содержания нитрит-ионов в реках города Твери.

В своей работе по определению содержания нитрит-ионов в реках города Твери (Тьмака, Тверца и Волга) мы использовали методику, допущенную для целей государственного экологического контроля ПНД Ф 14.1:2.3-95 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса». В соответствии с указанной методикой нами был построен градуировочный график, по которому определяли содержание нитрит-ионов в пробах воды из рек города Твери.

Пробы воды в реках отбирались в трех различных местах. Забор первой пробы воды осуществлялся в том районе, где воздействие антропогенных факторов ещё минимальное (р. Тьмака – р-н Желтикова монастыря, р. Тверца – выше ТЭЦ-3 и р. Волга – р-н Мигалово), а забор третьей пробы воды осуществлялся или в устьях рек (р. Тьмака и р. Тверца) или на выходе из города Твери (р. Волга – р-н Химинститута). Вторая проба воды нами была взята из каждой исследуемой реки в месте расположения предприятий (р. Тьмака – р-н парка «Текстильщик», р. Тверца – место впадения в неё ручья от ТЭЦ-3, вторая точка забора пробы воды в р. Волга находится между местами впадения Тьмаки и Тверцы (р-н кинотеатра «Звезда»). Результаты анализа проб воды, взятых из трех рек г. Твери представлены в таблице.

Номер пробы	Место отбора	C(мг/л)±Δ
	р. Волга	
1.	в р-не Мигалово	0,070±0,01
2.	в р-не к/т «Звезда»	0,076±0,01
3.	в р-не Химинститута	0,078±0,01
	р. Тьмака	
1.	в р-не Желтиково	0,059±0,01
2.	в р-не «Текстильщик»	0,062±0,01
3.	в р-не г. «Волга»	0,063±0,01
	р. Тверца	
1.	До ТЭЦ-3	0,056±0,01
2.	Ручей от ТЭЦ-3	0,059±0,01
3.	После ТЭЦ-3	0,058±0,01

Эти результаты свидетельствуют о том, что наблюдается антропогенное воздействие на содержание нитрит-ионов в реках города Твери. Уровень загрязнения этих рек на сегодня составляет по р. Тьмака – 78,8%, по р. Тверца – 72,5%, и по р. Волга – 97,5%.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы У.М.Н.И.К., государственный контракт № 8754р /14008 от 14.01.11 года

**Биосенсор для определения лактата в неразбавленном поте**

*Мchedlishvili Медея Михайловна*

*Студентка*

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

*Факультет, Москва, Россия*

*E-mail: medico.mchedlishvili@gmail.com*

Разработка высокочувствительных, надёжных и экспрессных методов мониторинга лактата представляет большой интерес для клинической диагностики (гипоксия тканей) и спортивной медицины (концентрация лактата - маркёр эффективности тренировок).

Для определения лактата широко используют биосенсоры с иммобилизованным на них ферментом – лактатоксидазой [1]. При этом детектирование осуществляется через определение пероксида водорода, выделяющегося в ходе ферментативной реакции. Одними из наиболее эффективных датчиков на пероксид водорода считаются электроды, модифицированные Берлинской Лазурью, которые позволяют избирательно определять пероксид водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода [2]. Впервые использование электродов, модифицированных Берлинской лазурью, для разработки биосенсоров было показано в нашей лаборатории в 1994 г. [2].

До настоящего времени лактат определяли в крови. Актуальным вопросом являлось введение неинвазивной диагностики и, так как ранее в нашей лаборатории была установлена корреляция концентрации лактата в крови и в поте, была поставлена задача создать биосенсор для непрерывного мониторинга концентрации лактата в поте.

\*\*\*

В ходе данной работы были подобраны оптимальные условия и состав мембраны, наносимой на планарный электрод, модифицированный Берлинской Лазурью, для создания биосенсора для определения лактата в неразбавленном поте. Создан датчик на лактат с диапазоном определяемых концентраций от  $5 \cdot 10^{-4}$  до 1 М; фермент был иммобилизован в смешанную мембрану растворов Siloxan и Nafion. Дальнейшие исследования направлены на создание датчика для непрерывного измерения лактата в неразбавленном поту у спортсменов в процессе тренировок.

### **Литература**

1. Karyakin A., Gitelmacher O., Karyakina E. A. High-Sensitive Glucose Amperometric Biosensor Based on Prussian Blue Modified Electrodes // Anal. Letters. 1994. V. 27. P. 2861-2869.
2. Karyakin A.A. Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and Analytical applications (review) // Electroanalysis. 2001. V. 13. P. 813-819.

**Определение ХПК<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> воды с использованием нанодисперсного диоксида титана как катализатора окисления**

**Николаева Татьяна Владимировна**

Студентка

Курский государственный университет, естественно-географический факультет,  
Курск, Россия

E-mail: [chimiakgu@gmail.com](mailto:chimiakgu@gmail.com)

При определении ХПК вод гостированным является дихроматный метод, основанный на окислении примесей воды дихроматом калия в сильноокислой среде при кипячении с сульфатом ртути в качестве катализатора. Улучшение воспроизводимости метода ведется в направлениях максимальной стандартизации условий окисления и замены катализатора на более эффективный.

Оксид титана(IV) – катализатор реакций окисления, его каталитическая активность увеличивается с уменьшением размеров частиц, окисление водных растворов производили на трех образцах оксида титана(IV) производства ЗАО «ПРОМХИМПЕРМЬ»: №1- марка АК (нанопорошок) партия №463, анатаз (24 нм), №2 - партия №295, рутил (350 нм), №3 - партия №174, рутил(780 нм).

Каталитические свойства исследовали в рамках ускоренной методики определения ХПК<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> вод. Для определения ХПК брали 1,25 н растворы органических веществ с различной окисляемостью и их смеси так, чтобы количество восстановителя в 20 см<sup>3</sup> анализируемого раствора составляло 1,25 ммоль эквивалента. Полноту окисления характеризовали отношением ХПК<sub>эксп</sub>/ХПК<sub>теор</sub>. Для окисления 1,25 ммоль стандартного восстановителя для определения ХПК – гидрофталата калия (ГСО ХПК<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub>) была подобрана оптимальная масса катализатора (0,0075 г, s<sub>r</sub>=0,017).

При определении ХПК существует возможность неполного окисления в воде органических веществ, т.к. окисление в силу кинетических препятствий может тормозиться на одной из стадий. В зависимости от доли участия ограничивающей стадии в суммарном процессе вещества делятся на группы: легкоокисляемые, окисляющихся на 80- 100%; среднеокисляемые - на 40- 80% и трудноокисляемые - менее, чем на 40%. Окисление трех веществ из каждой группы и их смесей на исследуемых образцах и на сульфате ртути (II) показало что отношение ХПК<sub>эксп</sub>/ХПК<sub>теор</sub>: для легкоокисляемых веществ составляет 98-103,3%, для группы среднеокисляемых – 53,3 – 67%, для трудноокисляемых – 28,3-33,7%. Окисление смеси веществ 3 групп и на образцах TiO<sub>2</sub> и на HgSO<sub>4</sub> идет полностью, соотношение ХПК<sub>эксп</sub>/ХПК<sub>теор</sub> составляет 99-103,7%. Значимые различия в результатах, полученных на HgSO<sub>4</sub> и исследуемых образцах отсутствуют.

Возможность использования образцов 1-3 при определении ХПК оценивали при анализе пробы воды, правильность определения ХПК контролировали методом введено-найденно и методом добавок, добавку необходимого количества восстановителя в пробу осуществляли с использованием смеси компонентов веществ 3-х групп. Результаты определения представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения ХПК воды в рамках ускоренной методики с использованием в качестве катализатора образца оксида титана №2 (n=3, P=0,95) .

	введено	ХПК <sub>Cr</sub>	введено	ХПК <sub>Cr</sub>
проба воды реки Сейм, 20.06.2011	0	10,01±0,82	5	15
	10	19,58±0,52	10	19
			15	24
			20	30
			25	34
			y=0,98x+9,70, ХПК <sub>ск</sub> = 9,70±0,65	

**Химическая модификация аналитов для анализа с помощью масс-спектрометрии  
DART**

**Овчаров Максим Викторович<sup>1</sup>, Борисов Роман Сергеевич<sup>2</sup>**  
*Сотрудник<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Центр научных исследований и разработок ЦКП (НОЦ) РУДН, Москва, Россия;*

<sup>2</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: maxovcharov@rambler.ru*

Создание и развитие метода «прямого анализа в реальном времени» (Direct Analysis in Real Time, DART) снабдило масс-спектрометристов уникальным инструментом, позволяющим проводить экспрессный анализ разнообразных объектов без использования сложных процедур пробоподготовки. Несмотря на отсутствие в приборах DART систем предварительного разделения компонентов анализируемых смесей (ГХ, ВЭЖХ и др.), высокая чувствительность метода и сравнительно высокое разрешение (7000 FWHM) в совокупности с высокой скоростью регистрации спектров, обеспечиваемые времяпролетным масс-анализатором, дают возможность изучения сложных многокомпонентных смесей органических соединений. В то же время при ионизации DART фрагментации образующихся первичных ионов практически не происходит. Это пригодно для определения молекулярно-массовых характеристик изучаемых молекул, однако далеко не всегда позволяет устанавливать характер и количество концевых групп в них. Решение этой проблемы может заключаться в использовании простых дериватизационных методов, таких как силилирование и ацилирование присутствующих в аналитах функциональных групп для получения дополнительной структурной информации. В настоящем сообщении речь будет идти о применении такого подхода для анализа соединений содержащих свободные гидроксильные группы.

В качестве аналитов в работе использовались фенолы и спирты различного строения. Дериватизация этих соединений проводилась с использованием различных ацилирующих и силилирующих агентов путём нагревания растворов аналитов в хлористом метиле в присутствии пятикратного мольного избытка модифицирующего агента. Полученные растворы продуктов дериватизации помещались в источник ионизации масс-спектрометра Jeol AccuTOF DART.

В случае фенолов масс-спектры исходных соединений содержали интенсивные пики ионов  $[M+H]^+$ , а в масс-спектрах циклических и алкиловых спиртов наблюдались пики ионов  $[M-H]^+$  и  $[M+H-H_2O]^+$ . Масс-спектры продуктов дериватизации содержат достаточно интенсивные пики ионов  $[M+H]^+$ , соответствующие соединениям с замещенными функциональными группами. Сопоставление массовых чисел квазимолекулярных ионов исходных соединений и продуктов их химической модификации позволяет устанавливать число свободных функциональных групп в них. Полученные результаты подтверждают возможность использования дериватизационных подходов для анализа методом DART.

**Определение галлия в биологических жидкостях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой**  
**Осипов Константин Борисович**

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: ossipovk@yandex.ru*

Используемые в современной медицине химиотерапевтические средства на основе платины часто вызывают нежелательные побочные эффекты. Кроме того, устойчивость некоторых видов раковых клеток к платиносодержащим препаратам приводит к необходимости разработки и исследования новых лекарств на основе соединений других металлов, например, галлия. Важным преимуществом галлийсодержащих лекарств, таких как 8-гидроксихинолилат галлия(III) (КР46), является возможность их приема через пищеварительный тракт, что исключает длительный курс инъекций. С учетом способа приема лекарственной формы важно знать концентрацию галлия 1) в соке тонкого кишечника, где препарат переходит в растворимую форму и затем всасывается в кровь, 2) в крови (или ее сыворотке), т.н. биологически активную концентрацию, и, наконец, 3) в моче с целью оценки скорости и полноты выведения комплекса из организма. Ввиду низких фоновых содержаний галлия в организме (0,02 – 0,03 мкг/л в моче и < 0,2 мкг/л в крови) определять концентрацию металла без предварительного концентрирования можно только методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Целью настоящей работы является разработка методики определения галлия в модельном растворе секрета тонкого кишечника, в сыворотке крови и в моче методом ИСП-МС и исследование факторов, ограничивающих чувствительность определения металла при использовании квадрупольного масс-спектрометра.

Разработана методика определения галлия в биологических жидкостях методом ИСП-МС. Пределы обнаружения (рассчитанные по  $3\sigma$  критерию) составляют 32 нг/л для модельного раствора сока тонкого кишечника, 50 нг/л для сыворотки и 60 нг/л для мочи. Правильность предлагаемой методики проверена методом «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение при определении металла не превышает 0,03 – 0,04.

Показано, что уровень фона при измерениях на квадрупольном масс-спектрометре определяется не фоновым содержанием галлия, а мешающим влиянием полиатомных и двухзарядных ионов с близкими отношениями  $m/z$ . С использованием масс-спектрометра высокого разрешения установлены многозарядные и полиатомные ионы, определяющие фоновый сигнал в окрестности масс 69 и 71, и оценено фоновое содержание галлия в биологических жидкостях (5 – 7 нг/л). Основной вклад в фон вблизи массы 69 вносит двухзарядный ион  $^{138}\text{Ba}^{2+}$ . Установлено, что 150 мкг/л  $^{138}\text{Ba}$  вызывают появление сигнала  $^{69}\text{Ga}$ , соответствующего концентрации примерно 9 мкг/л. Дополнительным подтверждением основного вклада бария в фон на массе 69 является линейная зависимость уровня фона галлия от концентрации бария в растворе. Полиатомный комплекс  $^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}$  является основным источником фона на массе 71. Обнаружено, что в модельных растворах фосфата наблюдается линейный рост сигнала на  $^{71}\text{Ga}$  при концентрациях P выше 30 мг/л.

Разработанная методика позволяет исследовать устойчивость фармацевтических препаратов на основе галлия в биологических средах, метаболизм и пути выведения препаратов из организма. Так, была изучена кинетика взаимодействия КР46 с белками, альбумином и трансферрином, и сывороткой крови.

**Определение стрептомицина с помощью пьезокварцевого иммуносенсора,  
усиленного наночастицами золота**

***Паршин Ю.В., Васильев С.В., Воронежцева О.В.***

*Студент, студент, аспирант*

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

*E-mail: voronezkaya@mail.ru*

Разработана методика определения стрептомицина с помощью проточного масс-чувствительного пьезокварцевого иммуносенсора. Аналитический сигнал иммуносенсора пропорционален массе комплекса, образующегося при взаимодействии антител, вводимых в пробу, и стрептомицин-белкового конъюгата, иммобилизованного на поверхности электрода, поэтому предложено для усиления сигнала использовать антитела, «утяжеленные» наночастицами золота (НЧЗ).

К наночастицам золота предъявляются повышенные требования по дисперсности и агрегативной устойчивости. Наиболее часто используемая на практике методика получения наночастиц золота (восстановление золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК) боргидридом натрия или гидразином солянокислым в цитратном буферном растворе) не позволяет формировать частицы фиксированного размера. Показано, что проведение синтеза НЧЗ в условиях микроволнового нагрева, снижающего влияние градиента температур на скорости нуклеации и роста зародышей, или в обратных микроэмульсиях вода-гексан в присутствии бромида цетилтриметиламмония способствует получению узкодисперсных фракций коллоидных частиц. Размер частиц, установленный методами спектрофотометрии по положению пика плазмонного резонанса или атомной силовой микроскопии, зависит от природы восстановителя и соотношения концентраций восстановителя и ЗХВК. Увеличение мощности микроволнового излучения до 300 Вт и продолжительности иррадиации до 50 с позволяет получать наиболее устойчивых частицы диаметром 4-6 нм. Наночастицы аналогичного размера могут быть получены в обратных микроэмульсиях в присутствии 0,1 М раствора бромида цетилтриметиламмония.

Для образования комплекса антител с НЧЗ смешивали растворы реагентов в соотношении 1:2 при постоянном перемешивании в течение 30 мин при температуре 313 К. Методом пьезокварцевого микровзвешивания установлен состав комплексов антитело-НЧЗ и показано, что при использовании наночастиц диаметром 4 нм связывание реагентов происходит в соотношении 1:4.

Рассчитаны константы скорости образования и разрушения иммунокомплексов, константы аффинности и показано, что связывание антител с НЧЗ не приводит к изменению константы аффинности.

При определении стрептомицина к пробе добавляли фиксированное количество комплексов антитело-НЧЗ (диаметр 4 нм), выдерживали в течение 3 мин, вводили в поток раствора-носителя на основе фосфатного буферного раствора (рН 7,2) и регистрировали изменение частоты колебаний сенсора при взаимодействии несвязавшихся молекул комплекса антитело-НЧЗ со стрептомицин-белковым конъюгатом. Показано, что использование в анализе комплексов антител-НЧЗ приводит к снижению предела обнаружения стрептомицина с 8 до 0,2 нг/мл и расширяет диапазон определяемых содержаний с 10-50 нг/мл до 0,8-120 нг/мл. Продолжительность анализа не превышает 20 мин.

Разработанные методики апробированы при определении стрептомицина в курином мясе, молочных продуктах, меде, сыре с помощью проточного пьезокварцевого иммуносенсора.



**Проточно-инжекционное определение щавелевой кислоты**

***Першина Ксения Владимировна***

*Студент*

*Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва,*

*институт физики и химии, Саранск, Россия*

*E-mail: pkv.90@mail.ru*

Щавелевая кислота находит широкое применение в различных отраслях: в химической, медицинской; текстильной и кожевенной промышленности; как компонент анодных ванн для осаждения пленок Al, Ti и Sn; входит в состав средств для очистки металлов от ржавчины, накипи и оксидов; употребляется при крашении бумажных, шерстяных и шелковых тканей и др. Также щавелевая кислота используется как реагент в химическом анализе практически во всех лабораториях на предприятиях.

Известно, что данное вещество обладает токсическим действием и при работе с ним необходимо соблюдать особые меры предосторожности. Актуальным в этой связи является создание автоматизированных методик анализа с использованием проточно-инжекционных систем, когда контакт работника с токсическими веществами полностью исключается. Также минимизируется расход реагентов, возрастает производительность анализа.

Проведена работа по созданию проточно-инжекционной системы для определения щавелевой кислоты с редокс-потенциометрическим детектированием. Исследования проводили на проточно-инжекционной установке, состоящей из стандартных блоков.

Главным условием эффективной работы проточно-инжекционной системы является правильный выбор состава потока, так как от него зависит стабильность базовой линии, производительность анализа, чувствительность и другие характеристики. С целью исследования выбрана система на основе взаимодействия щавелевой кислоты с перманганатом калия в сернокислой среде. Согласно предложенному ранее принципу раствор потока необходимо готовить сливанием растворов окислителя и восстановителя в соотношениях, близких к эквивалентным, в режиме потенциометрического титрования. При этом в случае определения восстановителя в потоке должен содержаться небольшой избыток окислителя, соответствующий концу (началу) скачка на кривой титрования. В ходе исследований установлено, что использовать свежеприготовленный раствор по указанной выше методике невозможно вследствие протекания побочного процесса взаимодействия перманганат-ионов с ионами  $Mn^{2+}$ . В результате чего выпадает осадок диоксида марганца и раствор становится непригодным для использования в качестве потока.

Наиболее эффективным представляется применение раствора, полученного сливанием щавелевой кислоты и перманганата калия с молярными концентрациями эквивалента 0,1 моль/л в соотношениях 1:2 и выдержанного в течение суток с последующим отделением образовавшегося осадка диоксида марганца.

Также были исследованы зависимости изменения потенциала от объема пробы и скорости потока. Методом математического планирования эксперимента выбраны оптимальные условия работы проточно-инжекционной системы: объем пробы 125 мкл, скорость потока 2 мл/мин. Линейный диапазон определяемых молярных концентраций эквивалента составляет  $10^{-1} \div 10^{-4}$  моль/л.

Исследованная система использована для определения остаточного содержания щавелевой кислоты после перманганатометрического определения химического потребления кислорода на примере сточной воды одного из предприятий г. Саранска. Результаты согласуются с данными анализа, проведенного на предприятии.

---

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры общей и неорганической химии Лазаревой О.П. за помощь в организации работы и оформлении результатов.

**Мультисенсорные системы для раздельного определения гомологов  
алкилпиридиния в трёхкомпонентных смесях  
Погорелова Е.С., Кулапина Е.Г., Макарова Н.М.**

*Аспирантка 1 года обучения*

*Саратовский государственный университет, Институт химии, кафедра  
аналитической химии и химической экологии, Саратов, Россия*

*E-mail: jewel89@mail.ru*

Галогениды алкилпиридиния, относящиеся к катионным поверхностно-активным веществам (КПАВ) и широко применяемые в быту и промышленности, представляют собой смеси полимергомологов. Применение отдельных сенсоров для определения гомологов ПАВ в многокомпонентных объектах невозможно из-за недостаточной селективности мембран ПАВ-сенсоров [1]. В настоящей работе для анализа трёхкомпонентной модельной смеси гомологов алкилпиридиния была предложена мультисенсорная система типа «электронный язык».

В работе исследовали гомологи катионных ПАВ – хлориды алкилпиридиния  $C_nH_{2n+1}C_5H_4NCl$  ( $n=10-18$ ). В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров, селективных к катионным ПАВ, использовали тетрафенилбораты и додецилсульфаты алкилпиридиния.

Показано, что линейность электродных функций твёрдоконтактных сенсоров сохраняется в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ) –  $5 \cdot 10^{-5}$  ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) М. Коэффициенты потенциометрической селективности мембран КПАВ-сенсоров варьируются в интервале 0,7 – 0,8. Близость их к единице свидетельствует о том, что сенсоры одинаково селективны к основному и мешающему ионам.

Параметры перекрёстной чувствительности твёрдоконтактных сенсоров на основе различных ЭАК ( $S_{cp}$  – средний наклон электродных функций,  $F$  – фактор неселективности,  $K$  – фактор воспроизводимости) проявляют высокие значения:  $45 < S_{cp} < 59$ ;  $3,4 < F < 15,3$ ;  $17,9 < K < 50,0$ , следовательно, мембраны являются неселективными [2]. Сенсоры отвечают всем требованиям для их применения в мультисенсорных системах типа «электронный язык»: слабой селективностью и высокой перекрёстной чувствительностью, воспроизводимостью и стабильностью электрохимических характеристик.

Для анализа трёхкомпонентных смесей гомологов хлоридов алкилпиридиния использовали массивы из 7 сенсоров. Концентрационные диапазоны катионных ПАВ варьировались в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-6}$  М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Полученные данные были случайным образом разделены на калибровочный (29 смесей), валидационный (11) и тестовый (4) наборы. В табл. представлены результаты одновременного определения додецил- (ДДП), цетил- (ЦП) и октадецилпиридиния (ОДП).

**Таблица.** Результаты определения содержания додецил-, цетил- и октадецилпиридиния в трёхкомпонентных тестовых растворах ( $n=3$ ,  $p=0,95$ ).

Образец	Введено, мг/л			Найдено ( $\bar{m} \pm \Delta m$ ), мг/л					
	ДДП	ЦП	ОДП	ДДП	D, %	ЦП	D, %	ОДП	D, %
1	0,30	0,16	0,04	0,29±0,02	3,3	0,16±0,02	3,7	0,05±0,01	12,1
2	1,31	0,95	0,10	1,28±0,03	2,6	0,97±0,03	2,1	0,11±0,02	4,8
3	1,97	2,17	0,22	2,02±0,05	2,5	2,14±0,06	1,7	0,23±0,02	2,7
4	4,72	4,07	0,29	4,78±0,08	1,3	4,01±0,09	1,5	0,28±0,02	4,1

Относительные погрешности определения гомологов в 3-хкомпонентных смесях составляют 1,3 – 12%.

**Литература**

**Анализ состава аромата продуктов по результатам пьезокварцевого  
микровзвешивания**

***Погребная Д.А., Шуба А.А.***

*Аспирант, ассистент*

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

*E-mail: sibilda1@yandex.ru*

При разработке новых рецептур оценивается влияние добавок на конечные свойства пищевых продуктов, в том числе органолептические. В настоящее время активно развивается направление по разработке экспрессных и информативных способов анализа пищевых продуктов, в том числе по аромату изделия. Одним из возможных вариантов является использование мультисенсорных систем с методологией «E-nose». Однако так как сигналы таких систем дифференциальные из-за применения неселективных сенсоров, то невозможно оценить изменение качественного состава легколетучей фракции аромата пробы при отклонении органолептических показателей продуктов от стандартных (исходных). Только по традиционным выходным сигналам невозможно выделить качественную информацию об объекте. Применение дополнительных расчетных параметров и математических алгоритмов обработки массива выходных сигналов системы за полное время измерения позволяет получить информацию о наличии в смеси отдельных классов летучих органических веществ.

Цель исследования: оценить возможность применения дополнительных расчетных параметров пьезокварцевого микровзвешивания для качественного анализа равновесной газовой фазы (РГФ) над полуфабрикатами и готовыми мясными продуктами методом PLS-DA.

В качестве объектов исследования выбраны: газовые смеси паров индивидуальных тест-веществ (кетоны, сложные эфиры, спирты C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> нормального и изомерного строения, масляная кислота, вода) и их трехкомпонентных смесей; РГФ над полуфабрикатами и готовыми мясными продуктами с измененными свойствами.

Исследование состава РГФ проводили на анализаторе газов «MAG-8» (РФ) с массивом из 8 пьезосенсоров. В качестве покрытий электродов выбраны стандартные хроматографические фазы, специфические сорбенты. В специальной программе фиксировали отклики всех пьезосенсоров при сорбции паров тест-веществ и РГФ над реальными объектами, рассчитывали дополнительные новые параметры  $A(i/j)$  – отношение максимальных откликов измерительных элементов с  $i, j$  - покрытиями. Матрицу данных для всех проб обрабатывали хемометрическим методом (PLS-DA) в программе Unscrambler 10.0.0.

Эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе оценивалась возможность идентификации тест-веществ в их модельных смесях по расчетным параметрам  $A(i/j)$ . На втором этапе проверяли адекватность разработанной модели при описании результатов анализа состава РГФ над реальными образцами.

Методом PLS-DA для дифференциации состава смесей (модель, построенная по данным для индивидуальных соединений), установлено, что использование в качестве переменных матрицы входных данных только аналитических сигналов массива сенсоров ( $\Delta F_{max}$ , Гц) неэффективно для решения идентификационных задач. Более полная информация о составе смесей достигается при формировании матрицы входных данных из  $\Delta F_{max}$  и параметров  $A(i/j)$ . По регрессионным коэффициентам в модели установлено, что для анализа смесей тест-веществ информативными являются отношения максимальных откликов пьезосенсоров со специфическим покрытием к универсальному. С помощью PLS-DA метода в РГФ над полуфабрикатами и готовыми мясными продуктами идентифицированы отдельные легколетучие соединения, как присутствующие в аромате основы продукта, так и вносимые или связываемые добавками. Результаты коррелируют с дегустационной оценкой (ГОСТ 9959-91).

*Авторы выражают благодарность д.х.н. профессору Кучменко Т.А. за помощь в работе.*

**Сочетание дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции РЗЭ с их определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой**

**Подколзин Иван Владимирович**

*Аспирант*

*Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)*

*Владимир, Россия*

*E-mail: podkolzin@arriah.ru*

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят 17 металлов третьей группы периодической системы элементов: Sc, Y, La и лантаноиды (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), принадлежащие шестому периоду таблицы [1].

РЗЭ встречаются в природе совместно. Несмотря на почти неограниченный изоморфизм, внутри группы редких земель в различных геологических условиях возможно селективное накопление элементов в минералах и горных породах [2]. Данное явление позволяет использовать РЗЭ в качестве геохимических маркеров для объектов окружающей среды, способных «наследовать» химический состав с территории их происхождения, это минеральные источники, речная и озерная воды, местная флора и др. Низкое содержанием РЗЭ и относительно высокие концентрации солей в растворах проб затрудняют прямое определение методом ИСП-МС без предварительный подготовки проб. Групповая микроэкстракция РЗЭ позволяет, по меньшей мере, избавиться от матричных эффектов (подавления сигнала низких концентраций) и по возможности сконцентрировать определяемые компоненты от 2 до 5 раз.

В данной работе предложен метод жидкостно-жидкостной микроэкстракции для группового извлечения и концентрирования РЗЭ. В качестве комплексообразователя использовали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), растворенный в смеси четыреххлористого углерода (экстрагент) и ацетонитрила (диспергатор). Экстрагент вводили шприцем, образовавшуюся эмульсию центрифугировали при 3000 мин<sup>-1</sup> в течение 20 минут. Осажденную на дне конической пробирки органическую фазу объемом 400-600 мкл отбирали и переносили в отдельную пробирку, фазу высушивали при 150С<sup>0</sup>, сухой остаток растворяли в 1М HNO<sub>3</sub>.

Изучено влияние различных факторов на степень извлечения РЗЭ. Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Elan 9000 DRC II» (Perkin-Elmer, Канада). Полученные данные обрабатывали с использованием программы «Elan ICP-MS Instrument Control ver. 3.4» (Perkin Elmer, США), Statistica 8 (StatSoft, Австралия), MS Excel (Microsoft, США).

Предложенный подход позволил снизить пределы определения посредством повышения чувствительности, сэкономить время и ресурсы в процессе пробоподготовки.

### **Литература**

1. Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: North Holland Publ. 1979.
2. McGill, I. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. V. 31. P. 185-187.

**Исследование компонентного состава полимерной крошки HIGH GLOSS (BOPP)  
COMPOUND HG 01**

*Русецкая Анна Александровна*

*Студент*

*Мирошниченко Ольга Владимировна*

*Старший преподаватель*

*Курский государственный университет, естественно-географический факультет,*

*Курск, Россия*

*E-mail: tarasovaolvl@rambler.ru*

Зачастую предприятия, работающие с полимерным сырьем, вынуждены закупать его за пределами РФ. При таможенном оформлении импортируемого товара необходима его однозначная идентификация в соответствии с Товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности Российской Федерации. Такая идентификация проводится на основании сведений о физических и химических свойствах, количественном и качественном составе товара. Не всегда поставщики представляют необходимую информацию в полном объеме, что затрудняет не только процедуру таможенного оформления, но и использование сырья на самом производстве.

Нами было проведено исследование компонентного состава образца полимерной крошки HIGH GLOSS (BOPP) COMPOUND HG 01 (производитель Plastiblends India Limited).

Образцы подвергались испытанию по отношению к нагреванию и действию различных растворителей. Реакция продуктов пиролиза нейтральная, окраска по реакции Либермана-Шторха-Моравского отсутствует. Исследуемый полимерный материал при температуре  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$  не растворим в кислотах, щелочах, большинстве органических растворителей. При продолжительном воздействии концентрированной серной кислоты (более 24 ч) края гранул слабо окрашиваются в желтый цвет [1]. Полученные результаты указывают на наличие в составе образца карбоцепных полимеров группы полиолефинов.

ИК-спектр исследуемого материала указывает на присутствие в составе образца полипропилена. Характер спектра позволяет интерпретировать его как спектр полибутилентерефталата (ПБТ), с возможным наличием его изомеров [2].

По имеющимся в литературе данным компоненты смеси полибутилентерефталат-полипропилен несовместимы при содержании ПБТ более 40% по массе. При этом указано, что введение малых добавок ПБТ в матрицу полипропилена (около 10% по массе) является оптимальным, так как обуславливает возникновение равномерной структурной сетки полимерного субстрата, в результате чего повышаются прочностные показатели композиционного материала [3].

Установлено, что полипропилен является основным компонентом исследуемого материала. В составе образца обнаружены кремнийсодержащие компоненты. Доказано отсутствие в составе материала нерастворимых сульфатов и ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

### **Литература**

1. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. Пособие – Казань: Изд-во КГТУ, 2002.
2. Купцов А.Х. Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
3. Лаповский В.В., Геллер Б.Э. Изучение «тонкой структуры» изотактического полипропилена и полибутилентерефталата // Пластические массы, № 8. М.: ЗАО НП «Пластические массы», 2008.

**Миграция ионов магния в лизиметрических опытах ВНИИ Кормов им. В. Р. Вильямса**

**Снитко Анна Николаевна**

*Магистр 2 курса*

*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А.Тимирязева,  
факультет почвоведения, агрохимии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: annsnit@rambler.ru*

Магний – один из главных и необходимых элементов для нормального роста надземных органов и корней растений. Он входит в состав хлорофилла, и этим определяется его главная роль в жизни растений. Кроме того, магний участвует в усилении передвижения фосфора в растениях, ускоряет образование углеводов, влияет на окислительно-восстановительные процессы в клетках растений.

Целью наших исследований являлось изучение подвижности магния в дерново-подзолистой почве при разных условиях реконструкции дернины луга и пашни на базе лизиметрических опытов. Определение подвижности магния в дерново-подзолистой почве проводилось в лаборатории лизиметрических исследований во ВНИИ кормов им. В. Р. Вильямса. В задачи исследований входило: влияние удобрений на урожай и качество сеяных трав в лизиметрическом опыте; накопление и вынос магния злаковым травостоем в зависимости от вносимых удобрений; установить размеры потерь магния с инфильтрационным стоком в зависимости от удобрений и запаханной биомассы.

В наших исследованиях использовались 4 варианта и изучались 3 фактора: 1) биомасса – измельченная древесина различных пород, деревьев и кустарников; 2) различные травосмеси являлись подпокровной культурой; 3) изучались предыдущие факторы на 2 фонах: - без удобрений, - с внесением удобрений N<sub>45</sub>K<sub>45</sub>. Объектами исследования были почва, растения и инфильтрационный сток. Почва, использованная в опыте, была дерново-подзолистой (средне и слабо оподзоленной) среднесуглинистой.

Определение агрохимических показателей проводилось по общепринятым методикам. Существуют разные способы обработки магния: прямой метод в воде, в почве – экстрагируя 1 н. соляной кислотой, в растениях – озоляя растительные образцы сначала сухим озолением, а затем переводим в мокрое озоление – растворяем в золе 5 мл. 5н.соляной кислоты и 20 мл. 1% соляной кислотой. Также магний определяют на атомно-абсорбционном спектрофотометре по методу ЦИНАО. В основу метода лежит селективное поглощение аналитической линии спектра атомами исследуемого химического элемента.

### **Литература**

1. Кауричев И. С., Яшин И. М., Черников В. А. Теория и практика метода сорбционных лизиметров и экологических исследований: Учебное пособие. М.: Изд-во МСХА, 1996. 144 с.
2. Лизиметрическая станция на Луговой. // Сб. Лизиметрические исследования в России. – М. – РАСХН, НИИСХ ЦРНЗ. – 2004, с.78-85.
3. Прокопенко В. В. Содержание магния в почве и растениях. //Учеб.: Удобрения и урожай. Кубан. гос. агр. ун-т. – Майкоп. 2005. – 484 с.
4. Юлулов И. Г. Вымывание кальция и магния из дерново-подзолистой почвы в условиях лизиметрического опыта // Агрохимия. – 1985, Т. 10.

**Идентификация природных минеральных вод по соотношению стабильных изотопов свинца методом ICP-MS**

**Соловьев А.И.**

*Аспирант*

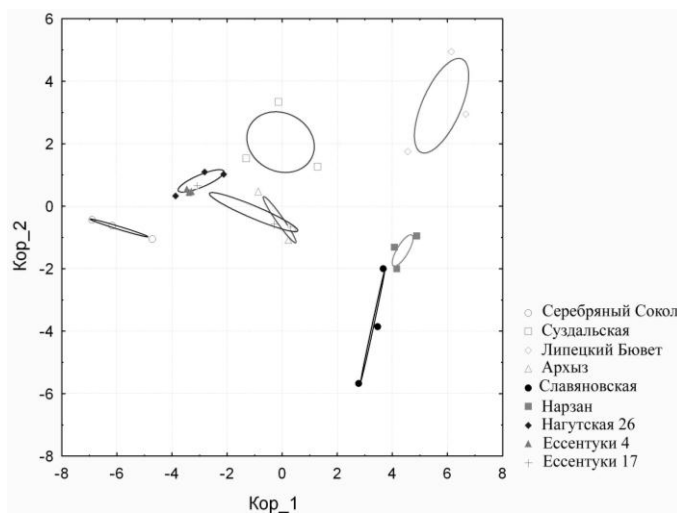
*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, факультет химии и экологии, Владимир, Россия*  
*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»*

*E-mail: [solovev\\_ai@arriah.ru](mailto:solovev_ai@arriah.ru)*

Свинец имеет четыре стабильных изотопа:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$ , из которых последние три образуются от радиоактивного распада  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  соответственно. Соответствующие пропорции этих изотопов свинца, происходящих из генезиса горных пород и рудных месторождений, меняются в зависимости от геологических эпох и, следовательно, с географического расположения залегающих пород.

Проведено определение изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  методом ICP-MS (на приборе фирмы PerkinElmer Elan DRC II), которые были использованы для идентификации природных минеральных вод. При анализе вод высокой минерализации, несмотря на необходимое разбавление проб в 10-5 раз (до концентрации солей не более 2 г/л, например Эссентуки, Нагутская 26, Нарзан) содержание изотопов свинца было на достаточном уровне (выше предела их обнаружения), чтобы определить изотопные отношения. В водах с относительно не высоким солесодержанием (таких как Серебряный сокол, Суздальская, Липецкий Бювет) содержание свинца было на уровне предела обнаружения, а в некоторых пробах и ниже. В связи с этим в этих водах использовали концентрирование свинца и удаление матрицы пробы. Рассматривали методы сорбционного концентрирования на ионообменных смолах, жидкостно-жидкостную экстракцию, однако по простоте выполнения, надежности полученных результатов выбор был остановлен на дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции диэтилдитиокарбамината свинца.

По найденным отношениям стабильных изотопов свинца методом дискриминантного анализа были идентифицированы все анализируемые природные минеральные воды (Эссентуки, Серебряный Сокол, Суздальская, Липецкий Бювет, Архыз, Славяновская, Нагутская 26, Нарзан) (рис.). Также удалось проследить родственную и географическую связь исследуемых минеральных вод. Так воды Эссентуки 4, Эссентуки 17, Нагутская 26 и Архыз имеют узкую область рассеивания канонических переменных полученных в результате дискриминантного анализа, что объясняется близостью месторождений данных вод.



**Рис. Группирующая диаграмма рассеивания канонических переменных по результатам дискриминантного анализа**

**Теоретическое исследование возможности выбора внутреннего стандарта для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**

**Стасик А.А.**

*Аспирант*

*УрО РАН «Институт Металлургии», Екатеринбург, Россия*

*E-mail: aac88@rambler.ru*

В работе [2] экспериментально изучено улучшение стабильности аналитических сигналов в модельных растворах при радиальном способе наблюдения плазмы индуктивно связанного разряда. При рассмотрении стабильности аналитического сигнала цинка в течение 8 часов, применение линий внутренних стандартов (Mg II 279.079 и Ag I 420.063 нм) позволило снизить дрейф от 2 до 8 раз.

С использованием метода термодинамического моделирования и алгоритма моделирования, изложенного в [1], изучено изменение абсолютной  $I(\text{Me})$  и относительной  $I(\text{Me})/I(\text{Me-внутренний стандарт})$  интенсивности спектральных линий указанных систем при варьировании температуры плазмы в диапазоне от 6000 до 7000 К, скорости подачи центрального потока аргона от 0.67 до 0.83 л/мин и расходе аэрозоля от 0.9 до 1.1 мл/мин. Основные условия моделирования соответствовали операционным параметрам анализа [1].

Показано, что использование в качестве внутреннего стандарта линии Mg II 279.079 нм должно снижать погрешность определения Zn, что соответствует эксперименту, но лучшая стабильность аналитического сигнала может быть получена при использовании суммы аналитических линий цинка по отношению к внутренним стандартам.

Проведенные расчеты подтвердили возможность быстрого теоретического выбора внутреннего стандарта для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при радиальным способом наблюдения спектра.

**Литература**

1. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 85 с.
2. Ana Marcos, Michael Foulkes. Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES// J. Anal. At. Spectrom., 2001. 16. 105-114.

---

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект 12-П-23-2005)*



**Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex L-285  
модифицированного наночастицами серебра и платины**

***Сухарева Дарья Александровна***

*Студентка 3 курса*

*Башкирский государственный университет*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: soulsMirror@yandex.ru*

Наночастицы металлов являются новым типом ультрадисперсных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Получаемые в обратных мицеллах радиохимически с помощью использования сильных восстановителей, наночастицы металлов обладают собственным спектром, а также стабильны во времени и под действием кислот и щелочей. Целью настоящей работы было исследование влияния модификации мицеллярными наночастицами серебра и мицеллярными наночастицами платины на сорбционные и термодинамические свойства пористого полимерного сорбента.

Исходным сорбентом является Dowex L-285 представляющий собой пористый полимер на основе стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 800 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 25 Å. Модификация проводилась из расчета 1 мл раствора наночастиц на 1,5 г. пористого полимера в среде 25 мл изо-октана.

Исследование проводилось на хроматографах “Хром-5” и “Агат” в диапазоне температур 180-200<sup>0</sup>С. В качестве сорбатов были выбраны органические вещества различной природы.

В результате исследований показано, что на изучаемых образцах отсутствует хемосорбция и молекулярно-ситовой эффект.

Установлено, что модифицирование пористого полимера наночастицами серебра приводит к образованию полярной поверхности с доступными для адсорбатов наночастицами, которые способны к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов. Прогрев до 400 °С приводит к деструкции мицелл вследствие чего наночастицы серебра становятся более доступны для молекул спиртов, и  $-\Delta U$  последних показывает обратную зависимость от поляризуемости.

Показано, что значения параметров удерживания для сорбента, модифицированного платиной меньше таковых чем для сорбента, модифицированного серебром. Методом линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ) были рассчитаны вклады различных взаимодействий в изменение свободной энергии сорбции. В результате модификации возрастают дисперсионные взаимодействия при ослаблении индукционных и ориентационных, что говорит о снижении полярности в результате модифицирования. Из этого следует, что наночастицы будут практически недоступны для адсорбции и молекулы сорбатов взаимодействуют с углеводородным концом обратной мицеллы. Поверхность сорбента становится менее полярной и он на основании полученных данных может быть отнесён к 3-ему типу по классификации Киселёва.

Таким образом, механизм адсорбции на сорбентах, модифицированных наночастицами серебра и платины различен, что приводит к различной полярности поверхности на исследуемых образцах.

Экспериментальные данные о хроматографических параметрах удерживания и установленные зависимости позволяют оценить пригодность использования сорбента.

**Применение двухструйного дугового плазматрона для анализа проб сложного состава с крайне неравномерным распределением Au, Ag и металлов платиновой группы**

**Тагильцева Елена Александровна**

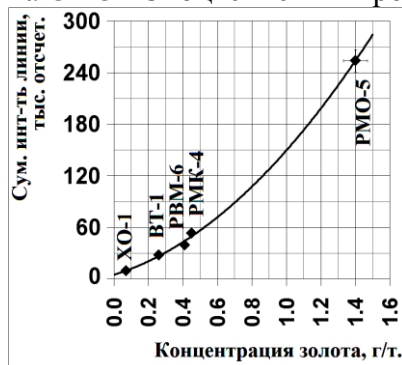
*Младший научный сотрудник*

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

*E-mail: ddplazmatron1@yandex.ru*

Одной из основных проблем определения золота в рудах и продуктах их переработки является неравномерное распределение элемента в пробе, что требует увеличения аналитической навески таких проб порой до 10-50 грамм [1]. Прямой экспрессный анализ таких проб атомно-эмиссионным методом под силу только спектрометру с двухструйным дуговым плазматроном [2], оснащенным оригинальным устройством ввода порошка [3] и современной системой регистрации на ПЗС [4].

При регистрации спектра на фотоэлектронную кассету экспозиция дискретна, и состоит из заданного количества кадров, длительность и количество которых задаются оператором. Спектр, который программа выводит на монитор по окончании экспозиции - это результат суммирования спектров-кадров. В настоящей работе показано, что снижение времени длительности кадра  $T_k$  приводит к улучшению соотношения сигнал/фон, при этом увеличивается не только относительная интенсивность регистрируемых линий, но и количество спектров-кадров, в которых аналитическая линия определяемого элемента присутствует. Производителю системы регистрации МАЭС (г. Новосибирск) удалось снизить это время до 1-4 мс, фирме ООО «МОРС» (г. Троицк) - до 40-50 мс. К сожалению, даже 1 мс не будет достаточно для выполнения варианта сцинтилляционного анализа [5], когда время регистрации ( $T_k$ ) совпадает с временем пролета частицы (золотины). Однако интенсивность аналитических линий в спектрах-кадрах экспозиции можно суммировать и суммарную интенсивность использовать и для оценки минимальной аналитической навески проб, и в качестве аналитического сигнала для построения градуировочной кривой, что позволяет снизить пределы обнаружения на порядок. Об этом свидетельствуют графики (рис. 1), построенные по ГСО производства ОАО «Сибцветметниипроект», г. Красноярск.



**Рис. 1.** Зависимости суммарной интенсивности вспышек от концентрации золота в ГСО XO-1, BT-1(с учетом наложения линии V 265.382 нм), PBM-6, PMK-4 и PMO-5.

#### **Литература**

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
2. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Автоматический запуск двухструйного дугового плазматрона // Заводская лаборатория. 2009. № 3. с. 23-25.
3. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Устройство подачи порошковых проб при спектральном анализе на двухструйном дуговом плазматроне// Заводская лаборатория. 2009. №6. с. 22-26.
4. www.ooo-mors.ru
5. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 159 с.

*Автор выражает благодарность д.т.н. Зуеву Б.К. и к.т.н. Тагильцеву А.П. за помощь в работе.*

**Концентрирование редкоземельных элементов из растворов в виде комплексов с органическими реагентами на гидрофобных сорбентах**

*Терещенкова А.А., Кагазежева З.Г.*

*Аспирант, студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: anna\_8907@mail.ru*

При определении малых количеств элементов в объектах сложного состава методами спектрального анализа аналиты часто извлекают в виде гидрофобных комплексов на обращено-фазных сорбентах с последующей десорбцией полярными органическими растворителями или концентрированными растворами кислот [1]. Однако применение таких десорбирующих растворов создает существенные трудности при использовании масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в качестве метода определения. Актуальной является разработка методик концентрирования элементов, предполагающих получение водных концентратов с минимальным содержанием органических растворителей. Так, возможно использование для десорбции субкритической воды, которая в диапазоне высоких температур и давления по своим свойствам похожа на такие полярные органические растворители, как метанол и ацетонитрил. Следует отметить, что вода содержит меньше примесей, чем любой органический растворитель, вследствие простоты ее очистки.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) (на примере лантана (III)) концентрировали из растворов в виде комплексов с пиридилзонафтолом (ПАН), 8-гидроксихинолином и фенилметилбензоилпиразолоном (ФМБП) на сверхсшитом полистироле. Оптимизированы условия получения комплексов, сорбцию проводили в статическом и динамическом режимах. Выбраны условия десорбции лантана азотной кислотой различной концентрации, а также спектрофотометрического и ИСП-МС определения лантана.

Показано, что в сорбционной системе, включающей комплексообразование лантана с ПАН, степень извлечения (сорбция-десорбция) больших количеств элемента составляла 90%, при низких содержаниях не превышала 20%, что может быть связано с высокой степенью гидролиза иона металла и возможностью сорбции по катионообменному механизму. При извлечении комплексов лантана с 8-гидроксихинолином сорбция не превышала 50%.

Наилучшие результаты характерны для сорбционной системы, включающей комплексообразование лантана с ФМБП. Степень извлечения аналита составляла 85-95%, что подтверждали спектрофотометрическим и ИСП-МС определением лантана и других РЗЭ после их десорбции.

Предварительные результаты показали возможность десорбции РЗЭ субкритической водой.

### **Литература**

1. Rao Prasada T., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides // Talanta. 2004. V. 63. P. 949 – 959.

**Исследование комплексообразования и экстракции в системе Co(II) + KSCN**

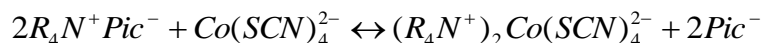
**Трофименко Елена Евгеньевна**

*Аспирант*

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

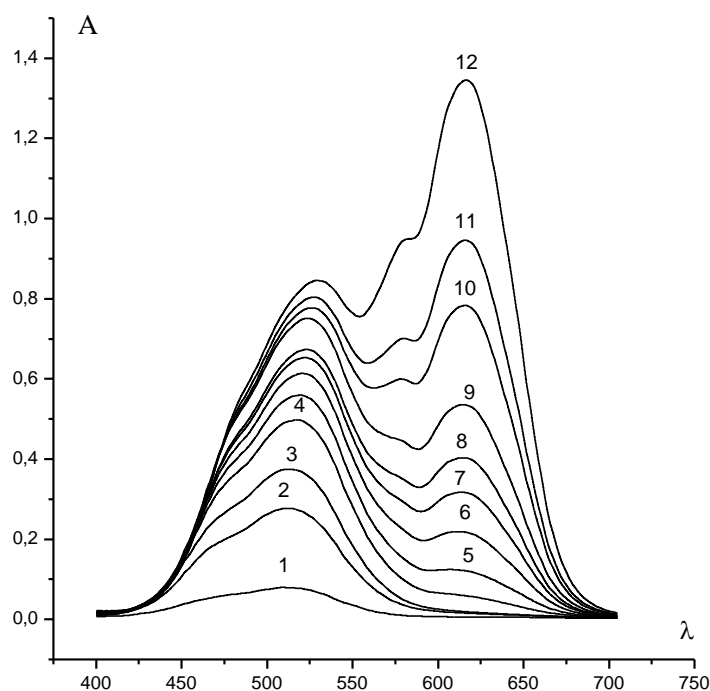
*E-mail: trofimenko.ee@gmail.com*

В экстракционной системе  $R_4N^+/Co^{2+}+SCN^-$  исследовано комплексообразование и экстракционное распределение Co(II) между водной и органической фазами. Методом анализа билогарифмической зависимости  $lgD_{Co}-lgD_{Pic}$  установлено, что кобальт из роданидных сред экстрагируется в виде двухзарядных  $Co(SCN)_4^{2-}$  анионов по реакции:



Экспериментально определены коэффициенты распределения и условные константы обмена экстрагируемого аниона в зависимости от фоновой концентрации роданид ионов и состава растворителя органической фазы.

Сняты спектры поглощения водных кобальт-роданидных растворов в широком концентрационном диапазоне роданид-ионов.



Спектры поглощения водных кобальт роданидных растворов.  
Концентрация кобальта -  $1,67E-2$ . Концентрация роданид-ионов:  
1 - 0M; 2 - 0,108M; 3 - 0,25M; 4 - 0,83M; 5 - 1,25M; 6 - 1,67M;  
7 - 2M; 8 - 2,25M; 9 - 2,5M; 10 - 3M; 11 - 3,33M; 12 - 4,17M .

С использованием вычислительных возможностей СКМ Mathematica 6.2 по экспериментальным значениям оптических плотностей рассчитаны молярные коэффициенты экстинкции всех кобальт-роданидных комплексов и уточнены значения их полных констант устойчивости.

**Определение подлинности омепразола ИК-спектроскопическим методом**

**Трофимова Татьяна Владимировна**

*Студент*

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

*E-mail: tatyana-trofimova-1992@mail.ru*

Фальсифицированные лекарственные средства получают все большее распространение на фармацевтическом рынке России. При этом, по данным ВОЗ, до 50% всех поддельных лекарств составляют препараты, не содержащие указанные на упаковке действующее вещество. Известны случаи фальсификации противоязвенных средств, в частности, омепразола [1].

При анализе подлинности омепразола применение ИК-спектроскопии обеспечивает не только подтверждение подлинности лекарственного препарата, но позволяет выявить расхождения в составе между лекарственными средствами, выпускаемыми разными фармацевтическими предприятиями [2].

Омепразол является противоязвенным средством, наиболее широко импользуемым в медицине [3]. В настоящее время он выпускается в виде капсул (омепразол) дозировкой 20 или 40 мг, лиофилизованного порошка (омепразол натрия), таблеток (омепразол магния или омепразол).

Целью работы является изучение возможности применения ИК-спектроскопии в анализе омепразола его твердых дозированных форм (капсулы).

Исследования были проведены на приборе ИК-Фурье, область измерения от 4000 до 500 см<sup>-1</sup>.

Обнаружено, что полосы поглощения действующего вещества в ИК-спектрах омепразола находятся в области 1230-1170 см<sup>-1</sup>, 1100-1000 см<sup>-1</sup>, 900-650 см<sup>-1</sup>, (пиридиновое кольцо), в области 1040-1060 см<sup>-1</sup>, 1090-1000 см<sup>-1</sup>, (сульфоксидная группа). Кроме того, в ИК-спектрах присутствуют полосы 1650-1480 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания N-H).

### **Литература**

1. Азимова И.Д., Телякова Н.Г., Дорофеев В.Л. и др. Использование метода ИК-спектроскопии с целью выявления фальсифицированных лекарственных препаратов, содержащих действующее вещество омепразол // «Науки о человеке». Сборник статей, Томск: СибГМУ, 2007. 273 с.
2. Исаков В.А. Ингибиторы протонного насоса: их свойства и применение в гастроэнтерологии / В.А. Исаков – Москва, ИКЦ Академкнига, 2001. с. 304.
3. Арзамасцев А.П. Современное состояние проблемы применения ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств / А.П. Арзамасцев, Н.П. Садчикова, А.В. Титова // Хим.-фарм.ж. 2008. Т. 42. №8. с. 47-51.

**Сорбционно - люминесцентное определение доксициклина на целлюлозной матрице с использованием мицеллярных сред неионогенных ПАВ**

**Удалова А.Ю.<sup>1</sup>, Паращенко И. И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Магистрант, <sup>2</sup>аспирант

*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,*

*Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: paraschenkoi@mail.ru*

Доксициклин – представитель широкой группы тетрациклинов, применяемых в клинике и в ветеринарии. Актуальной задачей современной аналитической химии является разработка чувствительных и доступных методов обнаружения БАВ в различных объектах.

В настоящее время флуоресцентный метод находит все большее применение благодаря высокой чувствительности, простоте и избирательности. Сорбция веществ на поверхности сопровождается увеличением интенсивности флуоресценции благодаря повышению «жесткости» флуоресцирующих центров, а также сорбционному концентрированию.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности использования целлюлозной матрицы, модифицированной ионами европия и мицеллами ПАВ для флуориметрического определения доксициклина в лекарственных препаратах.

Ранее нами изучено комплексообразование Eu(III) с ДЦ в растворах. Интенсивность бинарного хелата возрастала в присутствии второго лиганда (ТТА, ФЕН) и в мицеллярных средах (неионогенных ПАВ). Данные закономерности были исследованы на целлюлозной матрице.

Предварительная обработка матрицы раствором сахарозы позволяет улучшить точность определения. Образующиеся на поверхности бумаги микрокристаллы сахарозы минимизируют её неравномерность и влагосодержание [1].

Для получения максимального аналитического сигнала флуоресценции на твердой матрице были оптимизированы следующие параметры: размер подложки, объем наносимого раствора, число повторных операций нанесений сахарозы на матрицу, время контакта сахарозы с бумагой, температурный режим обработки сорбента и кислотность среды.

Изучено влияние некоторых вторых лигандов (ЭДТА, ТТА, ТОФО, ФЕН) на интенсивность флуоресценции хелата европия. Введение второго лиганда способствует вытеснению остаточных молекул воды из координационной сферы лантаноида, уменьшая долю безызлучательной потери энергии. Однако при сорбции на поверхности бумаги второго лиганда нами наблюдалось уменьшение интенсивности в спектрах возбуждения. По-видимому, это связано с тем, что часть координационных связей иона Eu задействована на взаимодействие с твердой матрицей.

Изучено влияние мицелл анионных, катионных и неионных ПАВ на интенсивность флуоресценции хелата европия. Модификация подложки солью европия и мицеллами ЦПХ, ДДС, Тритон X-100, Бридж 35, Твин 80 приводит к увеличению сигнала в 14, 21, 21, 21, 60 раз, соответственно. Оптимальная концентрация Твин 80 составила  $1.0 \cdot 10^{-2}$  М.

На основании полученных результатов разработана сорбционно-люминесцентная методика определения доксициклина, апробированная на лекарственном препарате. Диапазон определяемых концентраций доксициклина: 0.1–138 мкг/мл,  $C_{\min,p} = 83.3$  нг/мл.

### **Литература**

1. R.C. Rodríguez-Díaz, M.P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens. Simultaneous determination of ciprofloxacin and tetracycline in biological fluids based on dual-lanthanide sensitized luminescence using dry reagent chemical technology // *Analytica chimica acta*. 2003. № 494. P. 55–62.

**Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии в месторождениях черносланцевых толщ<sup>1</sup>**

**Устинова Э.М., Горчаков Э.В.**

*Аспирант, научный сотрудник*

*Национальный Инновационный Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, кафедра геологии и разведки полезных ископаемых, Томск, Россия*

*E-mail: emg87@mail.ru*

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения благородных металлов в черносланцевых толщах. Платиносность этих месторождений изучена довольно слабо. В них установлено до 0,9 ÷ 8,0 г/т Pd и 0,12 ÷ 15,0 г/т Pt. Наиболее перспективными на комплексное золото - платиноидное орудинение оказались месторождения углеродисто-мышьякового и висмут - теллуридного геохимических типов. Такие золото - платиноидные руды открыты, например: в Майском, Ветринском, Наталкинском золоторудных месторождениях Северо - Востока России; Кумторском золоторудном в Киргизии.

Одной из проблем аналитической химии является анализ руд и пород, содержащих углеродистые сланцы, т.к. нет надежных аналитических методик.

В ИНОЦ « Золото – платина » при НИ ТПУ разработаны методики инверсионного вольтамперометрического (ИВ) определения Pt, Pd, Au, Os руд, минералов с интервалом определяемых концентраций  $10^{-4}$  –  $10^{-7}$  масс.%. Этот метод, благодаря своей высокой чувствительности, а так же дешевой аппаратуре для проведения определений, в последние годы нашел применение при поиске и разведке полезных ископаемых.

Для контроля правильности результатов анализа использовали стандартные образцы сульфидных медно - никелевых руд (ВП-2) ГСО 927-76 и (ВТ-1) ГСО 929-76, никелевого концентрата (КН-1) ГСО 1702-79. Максимальная погрешность измерений составила порядка 15 %

Метод ИВ позволяет устранить мешающее влияние многих присутствующих в пробе “неблагородных” компонентов путем разделения, выделение отдельных элементов или выбора такого потенциала электроосаждения платиноидов, при котором электроконцентрирование “неблагородных” компонентов не происходит. Однако такие элементы, как медь, железо, селен, теллур, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ - определению платиноидов.

Нами было определено содержание золота, палладия, платины и осмия в черносланцевых рудах. В ряде черносланцевых толщах была установлена повышенная платино-золотность руд при средних содержаниях по рудным горизонтам от 0,5 до 3,1 г/т (максимальное содержания в единичных пробах до 10 г/т) результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения содержаний платины, палладия, золота и осмия в черносланцевых рудах

Определяемые элементы	Pd, г/т	Au, г/т	Pt, г/т	Os, г/т
Нежданинское	0,003...0,16	0,2...19	0,3...16	0,04...0,2
Олимпиадинское	4,6	10,8	0,2...3,6	0,08
Сухой лог	до 0,3	2,7	1,2...1,7	0,4
Зун-холба	до 0,3	9...12	0,2...3,8	0,06
Ирокиндинское	0,03	1,2...5,3	0,1...2,8	-

Полученные нами результаты анализа были подтверждены в лабораториях ЦНИГРИ, ИГЕМ, ГЕОХИ (г. Москва), Механобр (г. Санкт - Петербург).

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства образования науки, тема: 1.75.2012

**Изучение адсорбции органических соединений на активированных углеродных  
волокнах**

**Фазылова Гульназ Фларитовна**

*Аспирант*

*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: gulnazf87@mail.ru*

Одним из наиболее эффективных методов позволяющих осуществить исследования химии поверхности является метод инверсионной газовой хроматографии.

Целью исследования явилось изучение особенностей адсорбционных взаимодействий тест-сорбатов с различными типами функциональных групп и строением углеродного скелета с активированными модифицированными углеродными волокнами.

Газохроматографические исследования проводили в температурном интервале 270-300<sup>0</sup>С на чешском хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором. Колонки с образцами перед измерениями кондиционировали в потоке газа-носителя азота.

Построены изотермы сорбции и рассчитаны термодинамические параметры сорбции. Изотермы полученные в условиях эксперимента прямолинейны. Установлено, что с ростом температуры адсорбция падает, что характерно для физической адсорбции.

Удерживаемые объемы и теплоты сорбции определены при нулевых заполнениях поверхности адсорбента. На основании рассчитанных теплот сорбции был сделан вывод о том, что углеродное волокно должно эффективно удалять такие токсиканты из воды, как фенолы и анилины, содержание которых наносит огромный вред флоре и фауне водных объектов.

С помощью метода линейного регрессионного анализа рассчитаны вклады различных видов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции. Показано, что основной вклад в межмолекулярные взаимодействия сорбент–сорбат вносит в основном дисперсионная составляющая – 71-99%, а вклад индукционно-ориентационного, электронодонорного, электроноакцепторного взаимодействия составляет 0,5-12,5%, 0-19,1%, 0-13,9% соответственно.

Полученные экспериментальные данные позволяют спрогнозировать дальнейшее использование адсорбентов для избирательного извлечения различных токсикантов из объектов окружающей среды.

### **Литература**

1. Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
2. Киселёв А.В., Йогансен А.В., Сакодынский К.И. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973.
3. Kiselev A.V., in Giddings J.C., Keller R.A. (Eds.). Advances in Chromatography. New York: Marcel Dekker. 1967. 342 p.
4. Van Asten A., van Veenendaal N., Koster S. Surface characterization of industrial fibers with inverse gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2000. V. 888. № 1-2. p. 175-196.



**Изучение систем третичный амин – хлорокомплекс – сорбент для обратимого концентрирования платиновых металлов**

**Федюнина Н.Н., Дубенский А.С.**

*Аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nataliafedyunina@mail.ru*

Определение платиновых металлов (ПМ) в геологических объектах является сложной аналитической задачей. Актуальной проблемой по-прежнему остается разработка методик определения кларковых содержаний, которые составляют  $10^{-8}$  -  $10^{-7}$  %. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является в настоящее время наиболее чувствительным методом элементного анализа. Однако, даже ИСП-МС не позволяет определять кларковые содержания ПМ в растворах, образующихся после разложения горных пород, что связано, с дальнейшим уменьшением концентрации ПМ в процессе вскрытия. Дополнительной проблемой при анализе образцов сложного состава является проблема полиатомных наложений. Для повышения общей чувствительности и правильности анализа необходима стадия концентрирования. Наиболее перспективными представляются обратимые сорбционные системы, которые обеспечивают как количественное извлечение элементов, так и их количественную десорбцию, что позволяет многократно использовать сорбент и не требует проведения сложных и длительных процедур разложения сорбентов-концентратов.

Целью данной работы является выбор оптимальных условий динамического сорбционного концентрирования металлов платиновой группы с их последующим ИСП-МС определением.

Исследована сорбция Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au в виде ионных ассоциатов, образованных хлоридными комплексами металлов с реагентами: третичными аминами и четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО). Использованы третичные амины - аминтрибутиламин (ТБА), *n*-октилдиэтилентриамин (ОДЭТА), и ЧАО – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Проведены исследования на сорбентах ДИАПАК С16 и ССПС MN-200. В качестве десорбирующих агентов применены 1 М раствор соляной кислоты в 96% этиловом спирте и ацетоне, раствор 0,3 М тиомочевины в 0,1 М соляной кислоте и 1 М роданид калия в 0,1 М соляной кислоте. Изучена возможность динамического сорбционного концентрирования ПМ с разбавлением в потоке.

Показано, что наилучшее извлечение ПМ достигается из растворов 1 М соляной кислоты. Установлено, что повышение концентрации реагента увеличивает сорбцию. Для всей группы ПМ максимальное извлечение наблюдается при использовании ОДЭТА, однако, десорбция незначительная, за исключением Pd и Au. Обратимое извлечение Pd, Pt и Au возможно с реагентами ТБА и ЦТАБ, при этом применение последнего нецелесообразно ввиду сложностей при прокачивании раствора ЧАО, связанных с его сорбцией на поверхности шлангов.

Растворы ПМ, получаемые после десорбции, не могут непосредственно вводиться в плазму ИСП-МС, поскольку высокое содержание углерода приводит к засорению входных отверстий интерфейса, а также приводит к деформации кривой чувствительности детектирования различных масс. В связи с этим подобраны оптимальные условия проточно-инжекционного ИСП-МС детектирования ПМ в режиме введения проб малого объема и оценены метрологические характеристики данного способа.

**Смешаннолигандное взаимодействие ионов меди, никеля и кобальта с высокомолекулярным гепарином и некоторыми аминокислотами**

**Францева Юлия Викторовна**

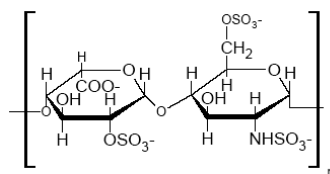
*Аспирант*

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

*E-mail: Juli\_Pavlova@mail.ru*

В силу своих структурных особенностей гепарин способен взаимодействовать с катионами различных металлов и с низкомолекулярными биологически активными веществами.

Целью работы являлось методом математического моделирования химических равновесий по данным рН-метрического титрования изучить химические равновесия в разбавленных водных растворах, содержащих высокомолекулярный гепарин, глицин и аргинин, а также в растворах систем:  $M^{2+} - L_1 - L_2$  ( $M^{2+}$ :  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;  $L_1$ :  $Hep^{4-}$ ;  $L_2$ : (Arg, Gly) на фоне 0.15 М NaCl при температуре 37°C [1, 2].



В трех случаях зафиксировано образование значимых по концентрации смешаннолигандных комплексных форм различной степени протонирования:  $CuHepHArg^{2-}$ ,  $CuHepArg^{3-}$ ,  $CuHepGly^{3-}$ ,  $NiHepGly^{3-}$ ,  $CoHepGly^{3-}$ ,  $CuOHHepGly^{4-}$ ,  $CoOHHepGly^{4-}$ ,  $CoHepHArg^{2-}$ ,  $NiHepHArg^{2-}$ ,  $CoHepArg^{3-}$ .

Установлено, что в системах  $Cu^{2+} - Na_4Hep - H_2Gly^+ - NaCl - H_2O$ , и  $Cu^{2+} - Na_4Hep - H_3Arg^+ - NaCl - H_2O$  образуются значимые по концентрации смешаннолигандные комплексные формы различной степени протонирования. При  $pH > 7$  образующийся комплекс состава  $CuOHGlyHep^{4-}$ , постепенно разрушается. Следует отметить, что по сравнению с ионами  $Cu^{2+}$  число смешаннолигандных комплексных форм, образуемых ионами  $Ni^{2+}$  с гепарином и аминокислотами, ниже. В сильнощелочной области происходит постепенное снижение равновесной концентрации формы  $NiHepHArg^{2-}$ . В случае взаимодействия ионов кобальта (II) с гепарином и глицином при  $pH > 7$  отмечается образование смешаннолигандного гидрокосокомплекса состава  $CoOHGlyHep^{4-}$ , постепенно разрушающегося с ростом величины pH. А при взаимодействии ионов кобальта(II) с гепарином и аргинином с ростом  $pH > 7$ , образуется комплекс  $CoHepArg^{3-}$ .

Впервые исследованы металл-ионные равновесия в системах  $M^{2+} - L_1 - L_2$  ( $M^{2+}$ :  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;  $L_1$ :  $Hep^{4-}$ ;  $L_2$ : Arg, Gly). Показана возможность образования смешаннолигандных металлокомплексов ионов меди, никеля и кобальта с гепарином и аминокислотами; для идентифицированных комплексных форм установлена стехиометрия и вычислены величины десятичных логарифмов констант их образования.

### **Литература**

1. Николаева Л.С., Чирков В.В. И др. // Химико фармацевтический журнал. 2005. Т. 39. № 2. С. 3-9.
2. А.Н. Семенов, Ю.В. Францева, М.А. Феофанова // Физико-химия полимеров. Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т. Вып. 15. С. 116 – 122.
3. D.L. Rabenstein // Nat. Prod. Rep. 2002. V. 19. P. 312 – 331.

---

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» Номер конкурса НК – 595 П.*

**Комплексный спектrophотометрический анализ субстанции**

**Чапурина Алена Игоревна**

*Студент*

*Обнинский институт атомной энергетики Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», факультет естественных наук, Обнинск, Россия*

*E-mail: chapurina.alena@gmail.com*

В качестве субстанции для исследования используется мельдоний, который относится к сердечно-сосудистой фармакологической группе.

Мельдоний применяется при остром инфаркте миокарда, замедляет некроз ткани, укорачивает реабилитационный период. На фоне сердечной недостаточности улучшает сократимость миокарда, повышает толерантность к физической нагрузке. Повышает клеточный и гуморальный иммунитет. Устраняет синдром абстиненции при хроническом алкоголизме. Повышает работоспособность, уменьшает симптомы психического и физического перенапряжения, способствует повышению выносливости.

Мельдоний бесцветные или белые кристаллы, белый или почти белый кристаллический порошок со слабым запахом; очень гигроскопичен.

Содержит не менее 99,0% и не более 101,0%  $C_6H_{14}N_2O_2$  в пересчете на безводное вещество.

Для анализа вещества использовалась:

1. инфракрасная спектроскопия  
(NICOLET iS10)

– регистрация спектра в диске с бромидом калия(1-3мг вещества и 150-300 мг KBr) в области от 4000 до 400 обратных см на Фурье спектрометре;

– НПВО(Zn-Se кристалл) на чистом порошке вещества;

2. комбинационное рассеяние (рамановская спектроскопия)  
SmartRamanDXR (780 nm)

– в таблетке из чистого порошка;

– в виалах;

3. УФ спектроскопия

Evolution 300

– в растворе на кварцевой кювете  $L=1\text{см}$ .

Спектральные методы обладают рядом преимуществ, которые позволяют проводить исследования достаточно быстро, без разрушения вещества и возможно определение качественного и количественного состава вещества. В результате комплексного спектrophотометрического исследования был проведен сравнительный анализ для субстанции мельдоний и отработана методика, описанная в государственной фармакопее XII (часть 1). Определено содержание воды в мельдонии соответствующее указанному количеству в фармстатье (не менее 19,7% и не более 21,0%).

**Применение методов капиллярного электрофореза и атомно-адсорбционной спектроскопии при анализе природных вод и почв Республики Саха (Якутия)**

**Шейна Наталья Евгеньевна**

*Старший преподаватель*

*Северо-восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,  
биолого-географический факультет, Якутск, Россия*

*E-mail: misnatasha2010@mail.ru*

Республика Саха (Якутия) – самый крупный регион Российской Федерации, в котором находятся огромные запасы пресной воды, при этом лишь 30 % территории охвачено сетью экологического мониторинга. Известно, что на химический состав воды могут влиять различные факторы, том числе почвенный режим. Почвы не только геохимически аккумулирует компоненты биосферы, включая загрязнители, но и выступают как природный буфер, контролирующей перенос химических элементов и соединений в атмосферу и гидросферу. При этом почва может служить своеобразным фильтром, предотвращающим поступление загрязнителей в природные воды, растения и далее по пищевым цепям в животные организмы и человека.

Отбор проб проводился в окрестности с.Кюбюме Оймяконского района, находящегося в самом центре горных хребтов и нагорий Северо – Восточной части Республики Саха (Якутия). Водные пробы взяты с озер Мертвое и Красное, являющихся единственным источником питьевой воды для жителей села.

Для анализа водных и почвенных объектов, наряду с классическими, применялись современные физико-химические методы – капиллярный электрофорез (КЭ) и атомно-адсорбционная спектроскопия (ААС). КЭ основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля (прибор – Капель-104Т). ААС основана на резонансном поглощении света свободными атомами металлов, возникающем при пропускании света через слой атомного пара в графитовой печи с зеемановской коррекцией неселективного поглощения (прибор - МГА-915).

Методом КЭ в пробах водных вытяжек почв, отобранных в местности с. Кюбюме около федеральной трассы, выявлено повышенное, в сравнении с другими участками исследований, содержание нитрит, фторид анионов и катионов кальция и стронция. Результаты анализа почвенных водных вытяжек методом ААС показали, что содержание марганца, меди, свинца и кадмия не превышает значения ПДК, однако отмечено высокое содержание железа. Полученные данные подтверждаются химическим анализом вод естественных водоемов, где также выявлено превышение ПДК по содержанию железа, что свидетельствует об особенностях миграции и аккумуляции элементов в системе «вода - почва» в районе многолетнемерзлых грунтов Оймяконского района Республики Саха (Якутия).

Результаты исследований показали, что вода, отобранная с о. Мертвое, не соответствует требованиям СанПиН по содержанию  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{Li}^+$ , отмечено превышение в 2 – 3 раза содержания железа относительной ПДК, по остальным изученным показателям (содержание катионов аммония, калия, натрия и магния; хлорид, сульфат, фосфат анионы; окисляемость и щелочность) вода, отобранная с озер Мертвое и Красное (Оймяконский район), соответствует требованиям СанПиН. Содержание микроэлементов в исследованных пробах воды не превышают допустимых значений ПДК согласно СанПиН. Анализ на содержание железа (в виде  $\text{Fe}^{3+}$  и общего Fe) выявил превышение допустимых значений (ПДК - не выше 0,3 мг/дм<sup>3</sup>) более чем в 10 раз, что вероятно связано с его поступлением в воду при растворении горных пород, а также вымыванием из них подземными водами. Таким образом, по ряду показателей качества воды озер Мертвое и Красное не соответствуют требованиям СанПиН.

## **Подсекция «Высокомолекулярные соединения»**

### **Состав жюри**

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

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

**Жюри:** проф., д.х.н. Изумрудов В.А.

доц., д.х.н. Черникова Е.В.

доц., к.х.н. Ужинова Л.Д.

с.н.с., к.х.н. Гарина Е.С.

с.н.с., к.х.н. Ефимов А.В.

н.с., к.х.н. Сыбачин А.В.

доц., к.х.н. Лысенко Е.А.

м.н.с., к.х.н. Беркович А.К.

н.с., к.х.н. Жирнов А.Е.

доц., д.ф.-м.н. Потемкин И.И.

доц., д.ф.-м.н. Махаева Е.Е.

**Study the effect of the depolymerization by hydrogen peroxide to behavior of chitosan**  
*Iminova Dilfuza Maksudovna*

*Senior scholar*

*Northeast Normal University, Department of chemistry, Changchun, China*

*E-mail: Dil1982@rambler.ru*

Chitosan (CS) with different molecular weight has multifunctional applications in many areas, especially wastewater treatment, medicine, food, and cosmetics because of the unique properties [3]. By changing the degree of polymerization, someone can modify the chemical and physical properties of CS. The method applied should permit reducing the molecular weight (Mw) without substantially altering the chemical structure of the polymer [2].

The objective of this work is to study the influence of depolymerization process by hydrogen peroxide on the molecular structure, degree of acetylation (DA), average molecular weight and molecular weight distribution which are the most important parameters which affect the behavior of CS.

For this reason, shrimp-shell CS which was purchased from local Co. (China) (DA =20) was depolymerized with 5 ml 2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the 40 °C for different durations, 1, 2, 4 and 6 hours according to Feng Tian et al. method [1]. The molecular weight and polydispersity parameter of the samples were determined by GPC system with 2 ml 0.5 M CH<sub>3</sub>COONa/0.5 M CH<sub>3</sub>COOH solvent. The average molecular weight values of the samples were  $M_n \cdot 10^{-3}$  (1364, 848, 734, 632 and 326) and  $M_w \cdot 10^{-3}$  (2764, 1190, 1142, 1040 and 657). The viscosities of CS samples were measured in a solvent of 0.2M NaCl/ 0.1 M CH<sub>3</sub>COOH at 25 °C with Ubbelodhe type viscometer. Intrinsic viscosity decreased gradually with decreasing Mw of the samples. The  $[\eta]$  (dLg) of samples: № 1(original sample), №2 (1 h), №3 (2h), №4 (4h) and № 5 (6h) were 10.2; 5.97; 4.4; 3.72 and 1.14 respectively. After the depolymerization, <sup>1</sup>H NMR spectrum of the samples showed there was no significant change in the shifts of samples 2-4 in comparison to original CS. In spite of this, sample № 5 which was depolymerized 6 hours. The structure of the samples 2-4 remains the same as the CS. After depolymerization, during 1 hour the polydispersity index 2.05 of original CS rapidly decreased to 1.403 from which again there was a gradual increase (1.55,1.64 and 2.03) and DA was a little higher than that original CS. This probably resulted from the changes in content of NH<sub>2</sub> groups while washing the polymer after depolymerization because of some short CS chains could have been lost.

Depolymerization of CS by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with concentration of 2 M for durations 1, 2 and 4 at the 40 °C, showed significant changes in Mw of the polymer and did not cause significant changes in the chemical structure of polymer. The depolymerization with duration of 6 hours and with 2 M concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was not suitable for CS because it caused some effect on the chemical structure of CS.

### **References**

1. Feng Tian, Yu Liu, Keao Hu & Binyuan Zhao. Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide// Carbohydrate polymers. 2004, 31-37
2. Kabalnova, N.N., Murinov, K.Y., & Mullagaliev, I.R. Oxidative destruction of chitosan under the effect of ozone and hydrogen peroxide//Journal of Applied Polymer Science.2001, 81,875-881
3. Majeti N.V Ravi Kumar. A review of Chitin and Chitosan applications// Reactive and Functional Polymers. 2000, 1-27.

**Влияние состава протон-проводящих гелевых электролитов на основе полиметилметакрилата на их свойства**

**Нгуен Ван Тхык**

*аспирант*

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

*E-mail: [joe\\_chemist\\_vn@yahoo.com](mailto:joe_chemist_vn@yahoo.com)*

Целесообразность исследования полимерных гелевых электролитов обоснована их высокой электропроводностью ( $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре), доступностью, простотой получения, особенностью их структуры.

Целью настоящей работы явилось получение и исследование физико-химических свойств протон-проводящих гелевых электролитов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного растворами неорганических (ортофосфорная, серная) и органических кислот (бензойная салициловая) в апротонных растворителях (N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, пропиленкарбонат) при изменении концентрации донора протонов и полимера в системе, а также различной молекулярной массе ПММА.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) определена ионная проводимость полученных гелей в температурном интервале 25 – 65°C. Обнаружено, что для гелей состава  $\sim 9 \text{ мас.}\% \text{ ПММА} - [0.1 \text{ М кислота} - \text{ ДМФА}]$  удельная электропроводность убывает в ряду кислот: серная > салициловая > фосфорная > бензойная, что коррелирует с величинами констант диссоциации кислот. Электропроводность гелей, приготовленных с разными растворителями, уменьшается в ряду ДМФА > ДМАА > ПК, что может быть связано с возрастанием вязкости.

Обнаружен экстремальный характер проводимости гелей в зависимости от содержания кислоты, который обусловлен влиянием двух факторов: с одной стороны, увеличивается число заряженных частиц, с другой стороны, снижается степень ее диссоциации и увеличивается вязкость системы. Положение экстремума зависит от природы кислоты. Электропроводность полученных гелей выше электропроводности растворов кислот, используемых для их приготовления. Это, по-видимому, связано с тем, что полимерная матрица может как способствовать диссоциации кислоты, так и принимать участие в переносе протона по гротгусовскому механизму. При исследовании влияния концентрации полимера на проводимость для системы ПММА – [0.1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – ДМФА] обнаружено, что при содержании ПММА до 5 мас.% гель не образуется, и на этом участке происходит снижение электропроводности, обусловленное, прежде всего, влиянием вязкости. Для геля (при концентрации ПММА от 5 до 15 мас.%) наблюдается экстремальная зависимость удельной электропроводности. Увеличение электропроводности в концентрационном интервале от 5 до 10 мас.% ПММА при росте вязкости системы может так же свидетельствовать об участии полимерной матрицы в увеличении степени диссоциации кислоты. Подтверждением того, что полимерная матрица не является инертным компонентом в гелевом электролите, может служить и тот факт, что с ростом M<sub>w</sub> полимера проводимость гелей увеличивается.

Методом термогравиметрического анализа (NETZCH TG 209 F1) определено, что первая и основная убыль массы приходится на температуру порядка 160°C, что может быть связано с удалением несвязанного растворителя из образца. При T ~ 375°C происходит полный распад полимера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00311-а).*

**Влияние химической структуры катионного со-ПАВ на фазовое поведение и вязкоупругие свойства водных растворов анионного ПАВ**

*Абрашитова К.А., Шibaев А.В.*

*Студентка*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: k\_abrashitova@polly.phys.msu.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны к самоорганизации и образованию различных структур в растворах – сферических мицелл, везикул, ламелей или длинных червеобразных мицелл. Последние привлекают особое внимание из-за удивительного свойства вязкоупругости. Вязкоупругие свойства важны для многих приложений, например в нефтедобыче, где ПАВ используются в качестве одного из главных компонентов жидкостей для гидроразрыва пласта. Эти жидкости применяются для создания и заполнения трещин в нефтеносном слое, позволяющих эффективно добывать нефть из участков, удаленных от основной скважины. При этом важна высокая вязкость растворов, обеспечиваемая цилиндрическими мицеллами. Цилиндрические мицеллы ПАВ в присутствии простых низкомолекулярных солей уже хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Однако мицеллярные растворы, содержащие смеси катионных и анионных ПАВ, также могут обладать очень высокими значениями вязкости, но являются гораздо менее изученными. Целью нашей работы является исследование фазовых и реологических свойств растворов анионного ПАВ (олеата калия) при добавлении различных короткоцепочечных катионных со-ПАВ.

В первую очередь было исследовано влияние длины углеводородного хвоста со-ПАВа на фазовые и реологические свойства растворов. Было обнаружено, что для растворов, содержащих со-ПАВ с более длинным хвостом, диапазон фазовой совместимости гораздо уже, чем в случае более короткого хвоста, но с ростом длины хвоста вязкость однофазных растворов заметно увеличивается, достигая максимального значения порядка 10000 Па\*с. Этот факт может быть объяснен ростом сил гидрофобного притяжения между хвостами, что ведёт к усилению агрегации и образованию более длинных мицелл, но и к увеличению тенденции к фазовому разделению. Было обнаружено, что однофазные растворы в достаточно широком диапазоне концентраций ПАВ проявляют выраженные вязкоупругие свойства и характеризуются одним или двумя временами релаксации.

Затем было исследовано влияние химической структуры полярной головки со-ПАВа на реологические свойства. Использовали со-ПАВы с различными головками - триметиламмония и пиридиния. В обоих случаях наблюдалось почти одинаковое фазовое и реологическое поведение, что говорит о сравнительно малом влиянии химической структуры полярной головки. Однако в случае пиридиния вязкость при малых молярных отношениях  $[со-ПАВ] / [ПАВ]$  немного ниже, чем для триметиламмония, а при высоких молярных соотношениях выше, что может объясняться большей доступностью заряда в головке пиридиния, обеспечивающей более эффективное экранирование электростатических взаимодействий. При этом разница между энергией разрыва мицелл и электростатической энергией растёт с ростом молярного отношения  $[со-ПАВ] / [ПАВ]$ , что может быть обусловлено двумя факторами: ростом энергии разрыва из-за усиления притяжения между молекулами внутри мицеллы, а также уменьшением электростатической энергии из-за усиления экранирования.

Таким образом, было показано, что на фазовое и реологическое поведение вязкоупругих растворов ПАВ в присутствии противоположно заряженного со-ПАВ оказывают влияние как длина гидрофобного хвоста со-ПАВа, так и химическая структура его полярной головки.



**Межфазное взаимодействие на границе раздела полиолефин/оксид металла**

*Абулхаирова Марьяна Арстангалиевна*

*Аспирант*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Химический факультет, Томск, Россия*

*E-mail: maryana23@mail.ru*

В настоящее время термопластичные композиционные материалы на основе полиолефинов находят широкое применение в промышленности и технике, в связи с чем возрастает количество исследований их физико-механических свойств, которые, прежде всего, определяются природой и силой межфазного взаимодействия на границе раздела полимер/наполнитель. Большинство таких исследований касаются композитов на основе термопластичных полимеров и эластичных частиц (резинопластов). Также есть данные для композитов, наполненных глинами, тальком, цеолитами, оксидом кремния и некоторыми другими минеральными наполнителями. Однако нет данных о силе межфазного взаимодействия композитов на основе полиолефин/оксид металла, несмотря на то, что данные композиты находят широчайшее применение.

Цель данной работы – оценить сил межфазного взаимодействия на границе раздела полиолефин/оксид металла исходя из модели Пукански (Pukanszky).

Существует ряд теорий, позволяющих на основе экспериментальных данных оценить силу межфазного взаимодействия полимер/наполнитель. Пукански предложил модель, описывающую влияние межфазного взаимодействия полимерного композита на прочность на разрыв наполненного полимера согласно следующему уравнению:

$$\sigma_{yc} / \sigma_{ym} = \frac{1 - \Phi_f}{1 + 2,5\Phi_f} \exp(B\Phi_f) \quad (1)$$

где  $\sigma_{yc}$  и  $\sigma_{ym}$  – предел прочности при растяжении для композита и матрицы, соответственно, МПа;  $\Phi_f$  – объемная доля наполнителя в композите, об.%,  $B$  – параметр взаимодействия, который отражает макроскопические характеристики межфазной границы полимер/наполнитель.

В качестве полиолефина был выбран полиэтилен высокого давления ПЭВД 158030-020. В качестве наполнителя использовали наноразмерные оксиды цинка, алюминия, титана, полученные методом электровзрыва проводника.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что образцы оксидов характеризуются тримодальным распределением по размерам. Наночастицы оксидов алюминия и титана имеет сферическую форму, для оксида цинка наблюдается прямоугольная форма частиц.

Методом температурно-программированной десорбции диоксида углерода установлены количество и относительная сила основных центров на поверхности оксидов.

Полимерные композиты с содержанием наполнителей 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 об.% получены на двушнековом компаундере ДК 20 при температуре 190-240 °С при скорости вращения главного шнека 12,5 мин<sup>-1</sup>. В качестве пластификатора применялось минеральное масло марки ВМ-1.

Изучение термических свойств полученного композита савилен-оксид проводили на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC Luxx (Netzsch), совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 CF, в интервале температур 25-600 °С, скорость нагрева 10 °/мин в атмосфере воздуха.

Испытания физико-механических характеристик образцов полимерных композитов и полимерной матрицы в форме лопаток проводились с использованием универсальной испытательной машины Instron 1122.

На основе полученных данных о механических свойствах были проанализированы зависимости параметра  $B$  от концентрации и природы наполнителя.

**Растворитель как компонента фуллеренсодержащей  
полимеризационной системы\***

*Ардаширова Д.З.<sup>1</sup>, Юмагулова Р.Х.<sup>2</sup>, Ахметханов Р.М.<sup>1</sup>*

*Магистрант*

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

*E-mail: jmagulova@anrb.ru*

Сведения о растворимости фуллеренов, свойствах этих растворов полезны при изучении различных химических реакций, что важно и для полимеризационных систем, т.к. для введения фуллерена в реакционную смесь обычно используются ароматические растворители. Считают [1], что ингибирующее влияние добавки фуллерена C<sub>60</sub> при полимеризации метилметакрилата (60°C) в присутствии *o*-дихлорбензола (ДХБ) гораздо более значительно (в 5.3 раза), чем при блочной полимеризации. Данный факт авторы объясняют дополнительной активацией молекулы фуллерена вследствие образования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между C<sub>60</sub> и ДХБ, ссылаясь при этом на данные работы [2], в которой обсуждается аномальная температурная зависимость растворимости фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в различных растворителях. Действительно, фуллерен C<sub>60</sub> образует комплексы с различной степенью переноса заряда с такими донорными соединениями как тетрафульвалены, металлопорфирины, металлоцены [3]. При этом для синтеза донорно-акцепторных комплексов, как правило, используют растворители, в которых фуллерен хорошо растворяется (сероуглерод, бензол, толуол, хлорбензол) с формированием во многих случаях сольватов C<sub>60</sub>(Sol)<sub>x</sub> (x = 0.4 – 4) [4]. В реакционной системе донор – C<sub>60</sub> – растворитель наряду с сольватацией фуллереновых ядер происходит образование комплексов состава D<sub>n</sub>(C<sub>60</sub>)<sub>m</sub>(Sol)<sub>l</sub> (n = 1 – 6, m = 1 – 3, l = 0 – 4). При повышении температуры увеличивается скорость вытеснения растворителя донором из сольватной оболочки. Так при нагревании бензольных растворов выше 40°C сольват [C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] полностью разрушается и образуется практически чистый фуллерен [4]. В случае ДХБ изменения в спектре поглощения фуллерена C<sub>60</sub> при перемешивании или разбавлении объясняется разной степенью агрегации фуллереновых ядер в данном растворителе [5].

Для винилового мономера – стирола, который является для C<sub>60</sub> одновременно и растворителем (≤ 1.72 мг/мл), и соединением – донором, характерно наличие индукционного периода до начала полимеризации. Нами установлено, что в системе стирол – C<sub>60</sub> – растворитель (бензол, толуол, CCl<sub>4</sub>, ДХБ) природа растворителя не влияет на величину индукционного периода и определяется только соотношением мономер : C<sub>60</sub>.

### **Литература**

1. Лопатин М.А., Евлампиева Н.П., Лопатина Т.И., Кузнецова Ю.Л., Лавренко П.Н. // Ж. общ. химии. 2008. Т. 78. №8. С. 1310.
2. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A., Hammadi M., Nagy J.B. // Fullerene Sci. and Technol. 1997. Vol. 5. N 7. P. 1593.
3. Martin N., Sanchez L., Lllecas B., Perez I. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2527.
4. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
5. Гунькин И.Ф., Логинова Н.Ю. // Ж. общ. химии. 2006. Т. 76. №12. С. 2003.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 02.740.11.0648).

**Влияние углеродных нанотрубок на реологические свойства растворов полиакрилонитрила**

*Артемов Михаил Валерьевич*

*Студент 4-го курса*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

Основным направлением применения ПАН является получение акрилового и одного волокна. Известно, что введение УНТ в полимерные материалы позволяет им новые свойства, в т.ч. повышать кристалличность. Поскольку при переходе от технологии получения материалов из чистого полимера к наполненному композиционному материалу необходимо учитывать изменение всех параметры системы. Одним из таких параметров является вязкость исходной системы. Поэтому в данной работе было изучено влияние УНТ на вязкость растворов ПАН в ДМСО.

Было показано, что при малых скоростях сдвига вязкость растворов слабо зависит от объемной доли частиц УНТ до критического значения объемной доли. Выше - резко возрастает. При проведении измерений в условиях большой угловой скорости сдвига, наблюдается небольшой линейный рост величины вязкости с увеличением объемной доли при этом скачка роста не наблюдается. Такую зависимость можно объяснить большей турбулентностью системы при больших скоростях сдвига.

Также было показано, что с ростом температуры вязкость системы убывает. Температурная зависимость вязкости подчиняется уравнению Аррениуса-Эйринга:

$$\eta_{\phi T_R} \exp\left(\frac{E_\phi}{RT}\right)$$

На основании полученных температурных зависимостей вязкостей растворов ПАН в ДМСО, содержащих УНТ, была изучена зависимость энергии активации вязкого течения от объемной доли УНТ в ней. При низких угловых скоростях сдвига энергия активации вязкого течения слабо зависит от объемной доли УНТ до определенного, критического, значения, выше которого наблюдается резкий рост значения энергии активации. При измерении реологических свойств системы при высоких значениях угловых скоростей сдвига не наблюдается значительного роста энергии активации вязкого течения.

**Особенности действия шунгита в качестве активатора серной вулканизации эластомеров.**

***Астахова Елена Андреевна***

*аспирант*

*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, факультет физики, химии и технологии переработки полимеров, Москва, Россия*

*E-mail: Zhivinaea@rambler.ru*

В настоящее время идут поиски путей снижения содержания оксида цинка в составах вулканизирующих групп резин. Например, с заменой его комплексами аминов и жирных кислот и др. [2]. Нами был опробован в этом качестве шунгит, т.к. в последнее время установлено, что он является не только наполнителем в составах резиновых смесей, но и выполняет функцию активатора серной вулканизации эластомеров[1]. Активирующее действие шунгита при серной вулканизации каучуков может быть обусловлено адсорбционной и хемосорбционной его активностью по отношению к сере и ее комплексам с ускорителями. В связи с этим была проведена сравнительная характеристика адсорбционной активности оксида цинка и шунгита. Получены изотермы адсорбции паров бензола двумя сорбентами – оксидом цинка и шунгитом, при начальном давлении  $P=9,85 \cdot 10^{-5}$  торр. и температуре  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Изотермы включают в себя области мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации[3]. В этой связи построены изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению БЭТ. Рассчитаны значения удельной поверхности оксида цинка -  $47\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и шунгита -  $49\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Эти сорбенты содержат только мезопоры и супермезопоры с неоднородными адсорбционными центрами. На основе данных адсорбции были построены кривые распределения объемов пор по их размерам для оценки максимального значения размеров мезопор (при капиллярной конденсации). Мезопоры и супермезопоры имеют радиусы 10-50 НМ. Емкость мезопор равна  $0,108\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  для оксида цинка и  $0,107\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  для шунгита. В связи с полученными характеристиками адсорбционной активности оксида цинка и шунгита исследована адсорбция серы из толуольных растворов в динамических и статических условиях. Эти данные сопоставлены с действием оксида цинка и шунгита в качестве активаторов серной вулканизации, в частности, бутадиен-нитрильных каучуков. Данные, полученные на резинах из бутадиен-нитрильных каучуков показали, что по основным физико-механическим свойствам они сопоставимы с резинами соответствующих вулканизирующих групп с оксидом цинка. Ненаполненные вулканизаты БНКС с шунгитом в качестве активатора имели разрывные прочности ~6МПа (БНКС-18), ~8МПа (БНКС-28), более 14МПа (БНКС-40). Эти величины сопоставимы или выше чем у вулканизатов с оксидом цинка при большей плотности сетки поперечных связей. В наполненных вулканизатах эффективность активирующего действия шунгита также проявляется и возможно совместное применение в них шунгита и оксида цинка со снижением содержания последнего (вплоть до восьмикратного).

**Литература**

1. Шершнева В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В.// Каучук и резина, 2008. №2. С.12.
2. Heideman G., Noordermeer J. W. M., B. van Baarle; Mergenhagen T.M., Galle-Gutbrecht R., Hensel M., Menting K.H., Umland H.// JRC Rubber. Book of abstracts. Prague, 2002. p 45-46.
3. Hoang Kim Bong. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Zinc Acetate Catalysts on Modified Carbon //Topics in Catalysis, 2011. V.5. №5. p.473-481.

**Полимерно-битумные вяжущие на основе диеновых полимеров**

**Ахунова Р.Р., Цадкин М.А.**

*аспирант*

*ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, химический факультет,  
г.Уфа, Россия*

*E-mail: [Rita\\_him@mail.ru](mailto:Rita_him@mail.ru)*

Применение модифицирующих добавок представляется наиболее важным направлением повышения качества дорожных покрытий на основе битума. Как правило, существенное улучшение свойств битумов достигается путем введения таких полимерных добавок, как стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты (ДСТ-30), бутилкаучук и тройные сополимеры, например, СКЭПТ. Следует отметить, что при введении некоторых полимерных добавок возникают технологические сложности, связанные с распределением полимера в массе битума, а также значительно повышается стоимость получаемого полимерно-битумного вяжущего (ПБВ). Представляет интерес использование в качестве модифицирующей добавки доступного дешевого сополимера  $\alpha$ -олефина и диена в концентрациях, обеспечивающих сохранение на приемлемом уровне основных показателей ПБВ.

В связи с этим, задачей данной работы явилось исследование возможности использования бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера в качестве модифицирующей добавки в составе дорожного битума для достижения высокого уровня его эксплуатационных характеристик.

Изучено влияние добавок полимера и пластификатора (индустриального масла) в различных соотношениях на физико-механические показатели ПБВ. Результаты эксперимента указывают на снижение пластичности ПБВ при увеличении содержания полимера и ее повышение при добавлении высокомолекулярного соединения в сочетании с индустриальным маслом. Присутствие модифицирующей добавки в составе ПБВ положительно сказывается и на таком важном показателе, как температура размягчения. Так, введение в битум до 5 % бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера, сопровождается ростом температуры размягчения композиции, а при дальнейшем увеличении концентрации полимера падает. Присутствие пластификатора несколько снижает температуру размягчения.

Высокая растяжимость полученных образцов ПБВ при 25°C свидетельствует об их устойчивости к старению. Определение температуры хрупкости, характеризующее устойчивость к растрескиванию, обнаружило закономерно снижающуюся температуру хрупкости при увеличении содержания индустриального масла. В отсутствие пластификатора введение полимера также заметно улучшает указанный показатель по сравнению с исходным битумом.

Таким образом, на основании опытных данных можно констатировать, что оптимально введение бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера в сочетании с пластификатором в концентрациях 5% мас. каждого компонента. При этом имеет место соответствие полученных продуктов техническим требованиям к ПБВ.

**Исследование селективно транспортных характеристик полиамидных мембранных пленок для органических продуктов и лекарственных растворов**

**Баран Н.М., Моравский В.С., Земке В.Н.**

*научный сотрудник, к.т.н.; ассистент, к.т.н.; научный сотрудник, к.т.н.*

*Национальный университет „Львівська політехніка”, Институт химии и химической технологии, Львов, Украина*

*E-mail: natabmk@yandex.ru*

Процессы с использованием полимерных пленок в качестве мембран широко применяются в различных отраслях промышленности и охраны окружающей среды. В последние десятилетия особенно широко развиваются исследования, связанные с использованием мембран в медицине, фармакологии и биотехнологии. Это привело к активному внедрению полимерных мембран в передовой зарубежной медицинской и фармакологической практике.

Использование мембран в медицинской практике, в частности, для гемодиализа, предусматривает хорошую диализную проницаемость для низкомолекулярных органических веществ, которые могут образовываться в результате метаболизма биологической среды [1], например, – для карбамида. Вместе с тем они должны обладать высокой задерживающей способностью для веществ с  $MM > 1000$  и достаточной прочностью.

Нами были сформированы [2] пленочные мембраны на основе смесей полиамид-6 (ПА-6)–поливинилпирролидон (ПВП), синтезированы с различным содержанием ПВП.

В работе исследованы проницаемость мембран для карбамида. Показано, что пленки на основе смесей ПА-6–ПВП являются высокопроницаемыми для молекул мочевины, причем с увеличением содержания ПВП в пленках проницаемость существенно возрастает и находится в пределах  $K = (3,5 \div 4,0) \cdot 10^{-3}$  ммоль/( $m^2 \cdot c$ ).

В биофармацевтической промышленности мембранная фильтрация является неотъемлемым этапом промышленных технологий переработки на стадиях осветления и стерилизации жидких лекарственных форм. Выбор мембранного фильтрования в качестве предложенного метода разделения обусловленный высокими требованиями к чистоте и безопасности лекарственных препаратов.

В производственных условиях были проведены испытания опытных образцов гидрофильных поливинилпирролидон–полиамидных мембранных пленок. Результаты исследований подтверждают, что опытные гидрофильные мембранные пленки перспективны в технологическом процессе производства инъекционных растворов, в частности как фильтроэлементов на стадии осветительной и тонкой фильтрации.

Так, исследованиями доказана пригодность мембран на основе смесей ПА–ПВП для диализа водорастворимых низкомолекулярных органических веществ, а также в технологическом процессе производства инъекционных растворов.

### **Литература**

1. Полимеры специального назначения / Пер. с яп. под редакцией Н. Исэ, И. Табусы. - М.: Мир, 1983.
2. Суберляк О.В., Мельник Ю.Я., Баран Н.М. Особенности формирования мембран на основе смесей алифатических полиамид-поливинилпирролидона // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. Вып. 10. С.1746-1749.

**Поверхностная и интеркаляционная органофилизация натриевого монтмориллонита полифторированными спиртами для синтеза антифрикционных наноматериалов**

Барковская О.А.

*Студент*

*Вологодский государственный технический университет,*

*Химико-технологический факультет*

[aspirant86@rambler.ru](mailto:aspirant86@rambler.ru)

Основные требования, предъявляемые к антифрикционным твердым смазочным материалам являются, прежде всего, стабилизация коэффициента трения во времени и малый расход смазки. В большинстве случаев такие эффекты весьма затруднительно достичь при использовании немодифицированных слоистых материалов [1].

Цель работы – изучение трибологических характеристик интеркаляционных органофильных нанокомпозитов Na<sup>+</sup>-монтмориллонит – полифторированный спирт в процессе их работы как антифрикционного твердого смазочного материала.

Рассмотрено влияние химического строения полифторированных спиртов в составе их нанокомпозитов с Na<sup>+</sup>-монтмориллонитом на изменение трибологических характеристик в процессе их работы как антифрикционного твердого смазочного материала. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены особенности формирования полифторалкильных органофильных слоев на поверхности и во внутрислоевых пространствах Na<sup>+</sup>-монтмориллонита и их влияние на коэффициент трения и фрикционную температуру используемых антифрикционных материалов.

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции на малых углах рассеяния, свидетельствует о том, что упорядоченных слоистых систем с фиксированным межслоевым расстоянием в случае модифицированного монтмориллонита, обработанного полифторированными спиртами, - не формируется, а наблюдается образование нанокомпозитов с явным смешаннослойным характером, который наиболее проявляется для монтмориллонита, модифицированного спиртами с «четной» степенью теломеризации. Указанные структурные особенности и оказывает преимущественное положительное влияние на повышение антифрикционных характеристик используемых материалов [2].

\*\*\*

Проведенные исследования свидетельствуют о зависимости антифрикционных свойств нанокомпозитов монтмориллонит-полифторированный спирт от химического строения перфторуглеродной цепи спиртов. Оптимальные трибологические свойства имеют нанокомпозиты со значительным количеством (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)-групп и с «четной» степенью теломеризации спирта, т. е. с более плотноупакованной органоинеральной кристаллической структурой.

### **Литература**

1. Рахимова Н.А., Кудашев С.В. Органофилизация Na<sup>+</sup>-монтмориллонита полифторированными спиртами // Журнал прикладной химии. 2010, Т. 83, № 11. С. 1905-1910.

2. Барковская, О.А. Интеркаляция полифторированных спиртов-теломеров во внутрислоевые наногалереи монтмориллонита для получения новых антифрикционных наноматериалов / О.А. Барковская, С.В. Кудашев // НАНОИНЖЕНЕРИЯ-2011 : сб. тр. четвертой всерос. шк.-семинара студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Наноинженерия», Калуга, 30 нояб., 1, 2 дек. 2011 г. / Калужский филиал МГТУ имени Н. Э. Баумана [и др.]. - М., 2011. - С. 12-13.

**Радиационная полимеризация виниловых мономеров в присутствии агентов  
обратимой передачи цепи.**

**Баскаков А.А.<sup>1</sup>, Дубова Е.А.<sup>2</sup>**

*Студент к.х.н., м.н.с.*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

<sup>2</sup>*Филиал Федерального государственного унитарного предприятия “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”*

[\*artem.baskakov@gmail.com\*](mailto:artem.baskakov@gmail.com)

Одним из наиболее перспективных методов контролируемого синтеза полимеров является псевдоживая радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения – фрагментации. При правильном подборе ОПЦ-агента становится возможным проводить управляемую гомо- и сополимеризацию большинства известных мономеров в обычных условиях. Механизм ОПЦ-полимеризации в присутствии термически распадающегося инициатора до сих пор продолжает оставаться предметом многочисленных дискуссий. Замена вещественного инициирования на радиационное за счет понижения температуры полимеризации, постоянства скорости инициирования в процессе полимеризации и варьирования мощности дозы позволит регулировать влияние некоторых элементарных стадий ОПЦ-процесса на общую кинетику полимеризации и свойства полимера.

В настоящей работе впервые осуществлена радиационная ОПЦ-полимеризация ряда мономеров, таких как: метилметакрилат, акрилонитрил, н-бутилакрилат и винулацетат. В качестве ОПЦ-агентов использовали цианизопропилдितिобензоат и дибензилтретиокарбонат. Полимеризацию проводили при 25 и 80 °С.

Показано, что полимеризация перечисленных выше мономеров протекает по псевдоживому механизму и характеризуется линейным ростом молекулярной массы с конверсией, а также низкими значениями коэффициентов полидисперсности. Образующиеся полимеры способны выполнять функцию ОПЦ-агента после добавления к свежей порции мономера, как при радиационном, так и при вещественном инициировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 12-03-97536-р\_центр\_а).



**Влияние механохимических процессов на кинетику старения полидиенов**

**Бевз Е.Ю.,**

*заведующий лабораториями кафедры ТПП*

**Казакова А.С.**

*ассистент кафедры ТПП, к.т.н.*

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

*E mail: [kastpp@inbox.ru](mailto:kastpp@inbox.ru)*

Комплекс явлений, связанных с изменением химической природы материала при механических воздействиях, получил название механохимических явлений. Механические напряжения, вызывают в высокомолекулярных соединениях активирование химических реакций путем деформирования связей без, либо с образованием свободных радикалов. Свободные макрорадикалы вступают во взаимодействие с кислородом воздуха, с наполнителями и т.д.

Изменения свойств товарных полидиенов, представляют практический интерес для оценки ингибированного старения при температурах переработки (до 100 °С) каучуков. Были исследованы образцы-пленки вальцованного и не вальцованного товарного полиизопрена СКИ-3, окисленные при 100 °С. Для этого каучук был развальцован при 393-313 К – в течение 7 мин. Последующее изготовление пленок и их испытание осуществляли обычными методами [1].

Сравнение кривых изменения характеристической вязкости показывает, что при сохранении их общей формы (наличие двух перегибов, двух плато) имеются изменения в кинетике термоокисления СКИ-3 после вальцевания, а именно: некоторое уменьшение первого индукционного периода; снижение начальной характеристической вязкости на  $\Delta[\eta] = 0,8$  дл/г после вальцевания; более глубокий первый спад характеристической вязкости у вальцованного каучука ( $\Delta[\eta]_1 = 1,8$  дл/г); начало второго спада (кислородного) у обоих типов исследуемых образцов осталось неизменным, но у вальцованного каучука  $\Delta[\eta]_2$  несколько выше, чем у невальцованного; при общем изменении (снижении) до 2,8 дл/г у невальцованного образца и до 1,0 дл/г у вальцованного величины изменений характеристической вязкости в конце термообработки в течение 45 ч составляют у вальцованного СКИ-3  $\Delta[\eta]_{\text{общ}} = 3,0$  дл/г, что значительно выше, чем у невальцованного, где  $\Delta[\eta]_{\text{общ}} = 1,4$  дл/г.

Изучение старения товарных вальцованных и не вальцованных полидиенов при 100 °С позволило определить основные тенденции и направления окисления пленок полидиенов после механохимического воздействия. Структурные изменения, которым подвергаются полимерные материалы в процессе механической деструкции, являются основными причинами изменения некоторых физических показателей [2-5].

Так, например, в связи с изменением ММР, снижением молекулярной массы, изменением конформаций молекулярных цепей происходит изменение прочностных показателей, эластичности, твердости, а также пластичности. Процессы механодеструкции протекают с образованием свободных активных макрорадикалов, способных вступать в различные реакции, в результате которых образуются конечные продукты линейного, разветвленного или сетчатого строения, что и было доказано на основе экспериментальных данных большей склонностью к старению у вальцованных образцов по сравнению с не вальцованными.

**Литература**

- [1] Казакова А.С., Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф. (2010) Кинетика окисления полиизопрена в присутствии активных добавок. Вестник МИТХТ, № 5, С. 88-90;
- [2] Денисов Е. Т. (1990) Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Химия;
- [3] Заиков Г. Е. (1993) Деструкция и стабилизация полимеров М.: Изд-во МИТХТ им. Ломоносова;
- [4] Тарер, А. А. (1978) Физикохимия полимеров М.: Химия;
- [5] Бартенев, Г. М., Френкель С. Я. (1990) Физика полимеров Л.: Химия.

**Применение полимеров для антимикробной отделки текстильных материалов**

**Бимбетова Г.А.**

*Студент*

*Алматинский технологический университет, факультет пищевых производств, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [banu140790@mail.ru](mailto:banu140790@mail.ru)*

Разработка новых высокоэффективных аппретов на основе водорастворимых полимеров с различными функциональными группами с целью придания тканям малосминаемости, гидрофобности огнезащищенности, антимикробных и ряда других свойств является актуальной задачей.

Придание текстильным материалам антимикробных свойств преследует две основные цели: защиту от действия микроорганизмов и защиту от действия патогенной микрофлоры объектов, соприкасающихся с текстильными материалами. В первом случае речь идет о придании волокнистым материалам биостойкости, а следовательно, о пассивной защите; во втором случае - о создании условий для превентивной атаки со стороны текстильного материала на болезнетворные бактерии и грибы для предохранения от их действия защищаемого объекта.

Цель данной работы является создание новых водорастворимых полимеров и композиций для антимикробной отделки хлопчатобумажной ткани с целью придания заданных потребительских свойств.

Основным методом повышения биостойкости текстильных материалов является применение антимикробных препаратов (биоцидов). Требования к "идеальному" биоциду следующие: эффективность воздействия против наиболее распространенных микроорганизмов при минимальной концентрации и максимальном сроке действия; нетоксичность применяемых концентраций для людей; отсутствие цвета и запаха; низкая стоимость и удобство употребления; отсутствие ухудшения физико-механических, гигиенических и других свойств изделия; сочетаемость с другими отделочными препаратами и текстильно-вспомогательными веществами; светостойкость, атмосферостойкость.

Для антимикробной отделки хлопчатобумажной ткани подобран состав из поливинилпирролидона, бензойной кислоты и сульфата меди. Показатель биостойкости обработанной хлопчатобумажной ткани, повышается в 1,7 раза по сравнению с необработанной. Выявлено, что у обработанной ткани не обнаружены грибки, плесневые, дрожжи. [1]

Использование полиэтиленполиамина и диглицидилового эфира диоксифенилпропана, а также композиций на основе поливинилового спирта, малеиновой кислоты для малосминаемой отделки хлопчатобумажной ткани, показала, что показатели несминаемости увеличивается в 1,7 – 2 раза.[2]

**Литература**

1. Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А. Способ антимикробной отделки целлюлозного текстильного материала. Предварительный патент № 20162 РК от 01.06.2001 по заявке №2007/0719.1.
2. Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А. Способ малосминаемой отделки целлюлозного текстильного материала. Предварительный патент № 19458 РК, опубл.15.05.2008,Бюлл,№5.

**Микрокапсулирование эфирного масла лавра гетерофункциональным акрилатным сополимером**

**Борова Соломия Григорьевна, Сердюк Виталий Александрович**

*Студент Младший научный сотрудник, к.х.н.*

*Национальный университет "Львівська політехніка",*

*Институт химии и химической технологии, Львов, Украина*

*E-mail: serdjuklvov@gmail.com*

Микрокапсулирование – это процесс формирования оболочки пленкообразующего материала на поверхности микрочастиц вещества, в результате чего получается продукт – микрокапсулы (МК) размером от нескольких до сотен микрон. Разработка новых или усовершенствование известных методов микрокапсулирования находятся в постоянном развитии. Разрабатываются новые способы капсулирования, расширяется ассортимент веществ ядра и оболочки.

Данная работа посвящена исследованию получения МК, наполненных эфирным маслом лавра, в качестве примера МК, содержащих и, при определенных условиях, выделяющих ароматические вещества, с помощью новой методики капсулирования. Подобные МК находят широкое использование в косметологии, полиграфии, при производстве ароматерапевтических средств.

Формирование МК с инкапсулированным эфирным маслом лавра осуществлялось с использованием синтезированного ранее четырехкомпонентного сополимера акрилонитрила, бутилметакрилата, стирола и малеинового ангидрида (АБСМ) [1] в качестве пленкообразующего материала с помощью разработанного нами экстракционно-коацервационного метода капсулирования [2].

Размер микрокапсул и эффективность инкапсулирования являются одними из определяющих характеристик микрокапсулирования. В работе исследовалось влияние скорости диспергирования на размер микрокапсул, эффективность микрокапсулирования эфирного масла лавра. Диспергирование проводили при скоростях 450, 500, 600, 700 об/мин. Размер частиц определяли из микрофотографий, полученных с помощью растрового электронного микроскопа JCM-5000 NeoScore.

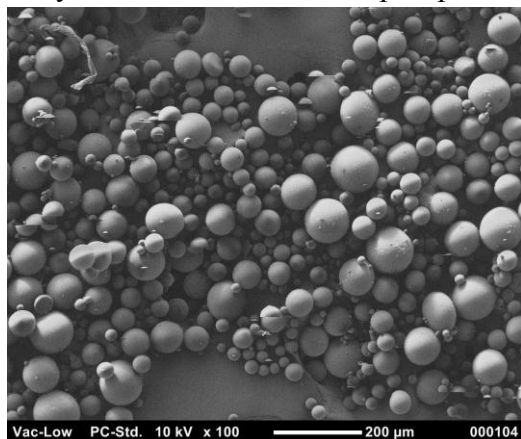


Рис.1. Сформированные МК

Эффективность капсулирования определяли термогравиметрическим и дифференциально-термическим методами анализа на дериватографе Q-1500 системы "Паулик-Паулик Эрдей".

Полученные результаты свидетельствуют, что при капсулировании эфирного масла лавра сополимером АБСМ формируются МК идеальной сферической формы (рис.1) размером 20-80 мкм в зависимости от скорости диспергирования. Показано, что с увеличением скорости диспергирования от 450 до 700 об/мин размер частиц уменьшается, а эффективность капсулирования падает в 5 раз.

### **Литература**

1. Сердюк В.А. Синтез многокомпонентных сополимеров для микрокапсулирования жидких углеводов / В.А. Сердюк, О.М. Шевчук, В.С. Токарев // Пластические массы. – 2009. – №7. – С. 25-31.

2. Пат. 88858 Украины, МПК9 В01J 13/02, В01J 13/06, А61К 9/50, С08F 22/00. Способ микрокапсулирования углеводов.

**Синтез, фазовое поведение и фотохимические свойства жидкокристаллических фотохромных триблок-сополимеров**

**Бугаков Мирон Александрович**

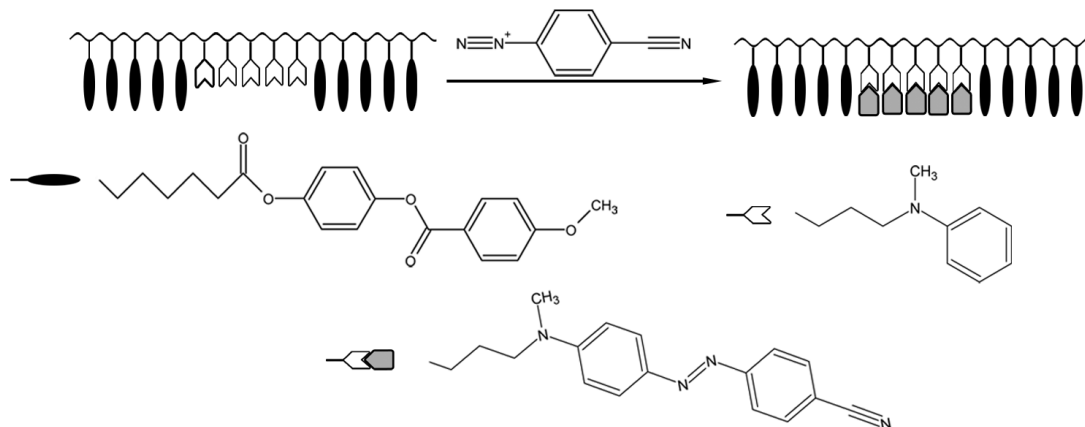
*Студент*

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

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: bugakov.ru@mail.ru*

В работе впервые предложен подход к макромолекулярному дизайну фоточувствительных симметричных полностью жидкокристаллических (ЖК) триблок-сополимеров различной молекулярной массы, основанный на псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация, с последующим проведением полимераналогичной реакции:



Данный подход позволил расширить возможности метода псевдоживой радикальной полимеризации, исключив ингибирование растущих цепей азобензольными фрагментами и синтезировать фоточувствительные гомополимеры различной степени полимеризации и ЖК блок-сополимеры различного состава (5% и 20% в пересчете на азобензольные фрагменты) с невысокой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.2-1.6$ ). Найдены оптимальные условия контролируемого синтеза гомо- и блок-сополимеров, изучена кинетика псевдоживой радикальной полимеризации, доказано симметричное строение полученных триблок-сополимеров. Методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии доказано, что при проведении полимераналогичной реакции степень замещений анилиновых фрагментов в блок-сополимерах составила 100%. Изучено фазовое поведение всех синтезированных полимеров. Из полученных данных следует, что введение азобензольного фрагмента в макромолекулы блок-сополимеров не изменяет образуемого ими фазового набора, но повышает температуры изотропизации. Рассмотрена взаимосвязь между молекулярной структурой синтезированных полимеров и их фотохимическими свойствами в растворах и пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00486).

**Влияние полярных добавок на кинетику и механизм сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена**

**Будеева Анна Викторовна**

*Младший научный сотрудник*

*ООО «НИОСТ»,*

*лаборатория синтеза каучуков, Томск, Россия*

*E-mail:pav@niost.ru*

Из литературных данных [1] известно, что при проведении процесса сополимеризации диеновых мономеров и стирола в углеводородных растворителях на литийорганических соединениях без введения полярной добавки, сополимер преимущественно обогащается диеновыми компонентами, а реакционная способность сомономеров возрастает в ряду: стирол, изопрен, бутадиен. При введении небольшого количества полярных добавок, вследствие сольватации противоиона, механизм процесса меняется, и по активности эти мономеры располагаются следующим образом: изопрен, бутадиен, стирол. Данные результаты были получены для синтеза сополимеров на основе двух мономеров (бутадиен – стирол, бутадиен – изопрен, изопрен – стирол).

Основной целью данной работы являлось изучение влияния полярных добавок на кинетику и механизм процесса сополимеризации трёх мономеров: стирола, изопрена и бутадиена в среде углеводородного растворителя.

Сополимеризация стирола, изопрена и бутадиена проводилась в ампулах. Концентрация мономеров в шихте составляла 16% масс. В качестве инициатора использовали *n*-бутиллитий (БЛ) при различных мольных соотношениях с полярными добавками (1:(0,1÷1,0)). В качестве полярных добавок (ПД) использовали такие как: алкоголяты щелочных металлов (АЩМ), третичные диамины (ТДА), эфиры этиленгликоля (ЭЭГ).

В результате исследований нами было установлено, что введение небольшого количества (мольное соотношение ПД к БЛ = 0,1) АЩМ, приводит к процессу преимущественно анионного типа. Это подтверждается полученными нами зависимостями, из которых следует, что стирол обладает наибольшей относительной активностью, чем диеновые мономеры. Такая активность стирола по сравнению с диеновыми мономерами объясняется тем, что в сополимеризации по анионному типу наибольшей реакционной способностью обладает мономер с меньшей электронной плотностью на двойных связях (стирол,  $e = -0,80$ ; бутадиен,  $e = -1,22$ ) [2]. При использовании в качестве полярных добавок ТДА и ЭЭГ при тех же мольных соотношениях с инициатором, что и в случае АЩМ, наблюдали другую последовательность в изменении относительных активностей мономеров. В данном случае наибольшей активностью обладал бутадиен, а наименьшей – стирол. Это можно объяснить тем, что данные полярные добавки образуют малосольватированные активные центры, в присутствии которых осуществляются процессы координационной сополимеризации. При увеличении количества ТДА и ЭЭГ (мольное соотношение ПД к БЛ = 0,5), в случае с третичными диаминами относительные активности мономеров располагаются аналогично применению АЩМ, а в случае эфиров не изменяются.

Таким образом, нами было выявлено, что применение различных полярных добавок, а также изменение их мольного количества по отношению к инициатору приводит к изменению относительных активностей мономеров, и, вследствие этого, механизма сополимеризации.

#### **Литература**

1. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии // Академия наук СССР. М.: «Наука», 1971. – 2 книга. – 935 с.
2. Бреслер Л.С. Совместная полимеризация углеводородов под влиянием ионных катализаторов // Успехи химии. – 1965. – Т14. – Выпуск 5. – 906 с.

**ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ  
ПОЛИЭФИРОВ**

**Бычук Мария Александровна**

*Аспирант*

*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: mariya-sedna@list.ru*

Биодеградируемые полиэфиры – это современные перспективные материалы, которые позволят человечеству решить целый ряд проблем [1]. Материалы на основе термопластичных, подверженных деструкции под воздействием факторов природной среды и микроорганизмов полимеров способны в значительной мере улучшить сложившуюся экологическую ситуацию, связанную с накоплением использованных упаковочных материалов, а также загрязнением окружающей среды токсичными продуктами их разложения. У биодеградируемых и биосовместимых полимеров большое будущее в таких областях как фармацевтика, медицина и заместительная хирургия [2].

Одним из перспективных биосовместимых и биодеградируемых полимеров является полиэфир микробиологического происхождения полигидроксibuтират (ПГБ) [3]. Целью настоящей работы являлось изучение возможности направленного регулирования свойств биодеградируемых полимерных пленок путем формирования из смешанных растворов полимеров. Этот метод позволяет не только получить новый композиционный материал, но и воздействовать на его структуру и свойства.

Произведена оценка совместимости ПГБ с другими биополимерами. Исследованы процессы структурообразования в полимерных системах на основе растворов ПГБ и поликапролактона (ПКЛ). Показана возможность регулирования структуры полимерных материалов на основе растворов смеси ПКЛ с ПГБ, путем формирования из смешанных растворов полимеров в общих растворителях. С помощью метода электронной микроскопии установлено, что на морфологию пленок влияют условия фазового разделения в системе ПКЛ – ПГБ – растворитель, определяемые составом полимерной смеси, природой растворителя, а также толщиной полимерного материала. Были получены пленки из смеси ПГБ и ПКЛ состава 50:50 с уникальной пористой структурой, без введения порообразователей. Такая морфология полимерного материала является предпосылкой для использования в качестве матриц для выращивания искусственных тканей и клеточных культур.

### **Литература**

Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекулярные соединения .-1997.-Т.Б.- №12.- С.2073-2086.

Севастьянов В.И. Новое поколение материалов медицинского назначения // Перспективные материалы .-1997.-№4.-с.56-60

Волова Т.Г. , Севастьянов В.Н., Шишацкая Е.И. /Полиоксиканоаты- биоразрушаемые полимеры для медицины . Новосибирск. СО РАН. 2003.-332с.

**Пористые полые волокна для газоразделения на основе полиамидоимидов и полиэфирсульфона и их модификация**

**Васильев В.В.<sup>1</sup>, Яблокова М.Ю.<sup>1</sup>, Гасанова Л.Г.<sup>1</sup>,  
Костина Ю.В.<sup>2</sup>**

*аспирант*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Россия.*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) 119991, Москва, Россия*

[vladimir\\_xxi@mail.ru](mailto:vladimir_xxi@mail.ru)

Современные темпы развития мембранных технологий требуют создания новых высокоэффективных мембран для газоразделения. Традиционным направлением исследований в этой области является изучение взаимосвязи химической структуры элементарного звена полимеров и их газотранспортных характеристик.

Одним из направлений развития мембранного материаловедения является разработка новых мембран на основе полых волокон различной химической структуры. Повышение газоразделительных характеристик полого волокна, представляющую собой ассиметричную полимерную пористую мембрану, возможно при использовании смеси полимеров различной структуры, низкомолекулярных или полимерных добавок с различными функциональными группами, отжига в специальных условиях, нанесения селективных слоев.

В работе были выбраны коммерчески доступные полимеры: полиамидоимид (Тст.=273°C) и полиэфирсульфон (Тст.=225°C).

Целью работы было получение и анализ полых волокон на основе смеси полимеров: полиамидоимида (ПАИ) и полиэфирсульфона (ПЭСФ) и их модификация для повышения селективности.

Методом высокотемпературной ИК-спектроскопии были исследованы структурные изменения индивидуальных компонентов и их смеси при отжиге пленок, полученных из растворов с различным содержанием ПАИ/ПЭСФ. Показано, что при температурной обработке таких образцов десорбция растворителя из смеси сопровождается резким изменением спектральных характеристик полос поглощения полимерных компонентов, что указывает на специфические взаимодействия в системе.

Для всех полученных полимерных пленок из полиамидоимида, полиэфирсульфона, а также их смесей в различном соотношении определены газоразделительные характеристики по кислороду, азоту, углекислому газу и гелию. Результаты газоразделительных характеристик полимерных пленок из смеси полиамидоимида и полиэфирсульфона показали, что коэффициент проницаемости, сорбции, селективность разделения газов для пленок из смеси двух полимеров не имеют линейной зависимости от соотношения компонентов в смеси по отношению к значениям газоразделительных характеристик пленок на основе исходных полиамидоимида и полиэфирсульфона. Что также указывает на возможное специфическое взаимодействие полимеров в смеси в системе.

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Разработка поликатионных носителей для доставки синтетических  
интерферирующих РНК, специфически подавляющих репродукцию  
респираторных вирусов *in vitro* и *in vivo***

***Максимова Екатерина, Вишневецкий Дмитрий***

*аспиранты*

*сковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*Научные руководители д.х.н. Мелик-Нубаров Н.С., д.х.н. Черникова Е.В.*

*E-mail: rickashet@yandex.ru*

В последние годы для направленного синтеза полимеров различной архитектуры активно разрабатываются методы псевдоживой радикальной полимеризации, одним из которых является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ), которая применима практически ко всем мономерам, полимеризующимся по радикальному механизму. В настоящей работе впервые описан синтез амфифильных блок-сополимеров, пригодных в качестве носителей для доставки малых интерферирующих РНК, направленных против респираторных вирусов, с помощью ОПЦ-полимеризации.

Узкодисперсные амфифильные блок-сополимеры заданного состава и строения на основе гидрофобного олигомерного полипропиленгликольакрилата и гидрофильных катионных полимеров – поли(N,N-диметиламиноэтилметакрилата) или поли(4-винилпиридина) были получены с участием монофункционального ОПЦ-агента – дитиобензоата циан-изопентановой кислоты и бифункционального ОПЦ-агента S,S'-бис-(метил-2-изобутират)третиокарбоната. Изучен механизм ОПЦ-блок-сополимеризации, определена структура образующихся полимерных цепей, а так же состав полученных полимеров.

Исследование поведения сополимеров в водных растворах показало, что они агрегируют даже в слабокислой среде с образованием частиц со средним гидродинамическим диаметром около 200 нм. При взаимодействии сополимеров с двуспиральной ДНК наблюдалась сильная компактизация нуклеиновой кислоты, что указывает на перспективность использования этих сополимеров для доставки генетического материала в клетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 16.512.11.2059).



**Инкапсулирование доксорубина в полисахаридную оболочку**

*Володина Д.А., Абрашитова Н.А.*

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*физический факультет, Москва, Россия*

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

Полимерные носители лекарственных препаратов представляют большой интерес для медицины, так как они способны обеспечить точечную доставку лекарственного вещества непосредственно к зараженному органу и постепенное выделение его в течение длительного времени.

В литературе описаны методики получения таких частиц. Во многих из них используются синтетические небiorазлагаемые компоненты (например, полимеры). Кроме того, зачастую способы получения частиц достаточно «агрессивны» (использование органических растворителей, химическое сшивание и т.д.) и могут повлиять на активность препарата, при этом частицы, полученные такими способами, могут оказаться токсичными для организма. Чтобы избежать указанных проблем, можно использовать носители на основе полиэлектролитных комплексов натуральных полимеров.

В данной работе описывается способ получения наногелей хитозана, содержащих противоопухолевое лекарственное вещество доксорубин. Основная сложность получения наногелей хитозана с инкапсулированным гидрохлоридом доксорубина состояла в невозможности напрямую связать полимер и лекарство посредством электростатического взаимодействия (оба вещества имеют положительный заряд). Для преодоления этого в систему был введен полианион природного происхождения – альгинат натрия. Полученные наногели растворимы в нейтральной среде, по показателям близкой к физиологической жидкости, биоразлагаемы, нетоксичны, биосовместимы. Согласно данным динамического светорассеяния, гидродинамический радиус наногелей составляет менее 100 нм. Было показано, что полученные наночастицы, содержащие доксорубин, способны проникать внутрь клетки. Существенным преимуществом наногелей является их стабильность в растворе в течение длительного времени.

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***  
**Синтез наночастиц серебра в растворах полиэлектролитов, содержащих  
многостенные углеродные нанотрубки**

***Волосова Н.С.***

*студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

[volosovans@mail.ru](mailto:volosovans@mail.ru)

Синтез наночастиц серебра в присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) представляет интерес с точки зрения изучения возможного влияния МНТ на рост наночастиц, дополнительной стабилизации и самоорганизации в такой системе, а также как способ создания композиционного материала, каждый из компонентов которого обладает своей проводимостью.

В силу особенностей строения и свойств МНТ, содержащие ионогенные группы на поверхности, можно рассматривать как аналоги полиэлектролитов (ПЭ). Поэтому вначале была изучена ковалентная модификация МНТ. Показано, что окисление  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и в смеси 8М  $\text{HNO}_3$ /8М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к образованию на стенках МНТ  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  групп, обеспечивающих их диспергируемость в нейтральных и кислых водных средах (0.085 – 0.44 мг/мл). МНТ, содержащие 0.5% и 5% ионогенных групп, были использованы для приготовления композитов МНТ-наночастицы серебра. На основе стабильных композитных дисперсий МНТ-Ag получены покрытия, обладающие антистатическими свойствами ( $10^5 - 10^7$  Ом/квadrat).

С целью введения большего числа карбоксильных групп МНТ были модифицированы нековалентно поликарбоновыми кислотами (ПАК, ПМАК). Обнаружено, что наилучшая солюбилизующая способность поликарбоновых кислот проявляется в водных растворах при собственном рН и соотношении  $w(\text{ПЭ})/w(\text{МНТ}) = 0.5$  (ПАК<sub>2000</sub>), 0.28 (ПМАК<sub>100000</sub>), 0.2 (ПАК<sub>250000</sub>).

Изучено влияние условий синтеза (концентраций, порядка смешения реагентов, температуры и времени нагревания) на морфологию и свойства композиционных материалов МНТ-ПЭ-Ag. Найдены условия для получения наночастиц размером 10, 7 и 6 нм в присутствии комплексов МНТ-ПЭ, содержащих 21%, 12% и 10% карбоксильных групп. Отдельно изучено образование композитов МНТ-ПЭ-Ag в этиленгликоле и при нагревании в отсутствие восстановителя. На основе стабильных композитных дисперсий МНТ-ПЭ-Ag получены покрытия, обладающие свойством рассеивать статическое электричество ( $10^4 - 10^5$  Ом/квadrat).

**Антиокислительная эффективность метилбензилированных фенолов при термоокислительной деструкции пластифицированного поливинилхлорида**

**Габитов И.Т.**

*Башкирский государственный университет,  
химический факультет г. Уфа, Россия  
e-mail: gabitov\_ildar@mail.ru*

Пространственно-затрудненные фенолы занимают ведущие позиции при стабилизации полимеров, и ежегодно их доля производства увеличивается на 2-3%, что связано с ужесточением санитарно-гигиенических норм и требованиями экологической безопасности, как к самим стабилизаторам, так и к их производству, и отказом в связи с этим в ряде случаев от использования токсичных азотсодержащих антиоксидантов.

Целью данной работы являлось изучение антиокислительной активности метилбензилированных фенолов (МБФ) в условиях термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом. В качестве объекта исследований были выбраны два образца МБФ. Смесь 22,42 % моно-, 52,26 % ди- и 23,32 % три-МБФ и композиция МБФ с три(2,4-ди-трет-бутил-фенил) фосфитом с соотношении 1:2 по массе.

Показано, что смесь МБФ в условиях термоокислительного распада жесткого и пластифицированного ПВХ эффективно ингибирует процесс дегидрохлорирования ПВХ. Стабилизирующая эффективность образца МБФ по уровню снижения скорости термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ значительно превосходит эффективность промышленного фенольного антиоксиданта – ионола и сравнима по эффективности дефенилолпропаном. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования полимера от концентрации антиоксиданта имеет экстремальный вид. Максимальная эффективность наблюдается при концентрации добавки 0,25 масс.ч/100 масс. ч. ПВХ.

Снижение скорости термоокислительного распада ПВХ в присутствии МБФ наблюдается до значений соответствующих скорости термоокислительной деструкции непластифицированного полимера. Очевидно, антиоксидант защищает пластификатор от окисления, который в свою очередь за счет сольватационной стабилизации повышает термоустойчивость поливинилхлорида (известный эффект «эхо стабилизации»).

Композиция МБФ с три(2,4-ди-трет-бутил-фенил) фосфитом проявляет несколько меньшую антиокислительную активность при деструкции пластифицированного ПВХ. Максимальное снижение скорости термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного поливинилхлорида в присутствии композиции наблюдается при содержании добавки 0,5 масс.ч/100 масс.ч. ПВХ.

Высокая стабилизирующая эффективность метилбензилированных фенолов подтверждается также по показателю «время термостабильности» ПВХ-композиций. Дополнительное введение в пластифицированные ПВХ-композиции включающие металлосодержащие стабилизаторы образцов МБФ увеличивают показатель «время термостабильности» в 1,3-1,6 раза.

Таким образом, изученные образцы МБФ обладают высокими антиокислительными свойствами, что позволяет использовать их в качестве стабилизирующих добавок для полимерных ПВХ- композиций.

Авторы выражают глубокую благодарность профессорам Казанского Национального Исследовательского Университета Мукменевой Н.А. и Черезовой Е.Н. за предоставленные образцы МБФ.

**Синтез разветвленного поливинилацетата радикальной сополимеризацией  
винилацетата и триаллилизотиоцианурата**

**Галиева Р.Р.<sup>1,2</sup>, Курочкин С.А.<sup>2</sup>**

*Студент; старший научный сотрудник, кандидат химических наук*

<sup>1</sup> *Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа*

<sup>2</sup> *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

*E-mail: rozaraf@rambler.ru*

Поливинилацетат (ПВА) находит широкое и разнообразное применение в различных отраслях промышленности, в том числе получение из него поливинилового спирта (ПВС). Свойства полимеров в значительной степени зависят от топологической структуры полимерной цепи, в частности от наличия разветвлений. Радикальной полимеризацией винилацетата (ВА) обычно получают полимеры с привитыми короткими ветвями, образующимися в результате передачи цепи на полимер, которые при омылении ПВА и превращении его в ПВС отщепляются от основной цепи. В связи с этим представляет интерес разработка методов синтеза разветвленного ПВА, у которого после омыления сохранялась бы разветвленная структура полимерной цепи. Нами предложено использовать метод трехмерной радикальной сополимеризации ВА с разветвляющими сомономерами, не способными к омылению. Поскольку для получения сополимеров со статистическим распределением звеньев сомономеров по длине цепи требуются константы сополимеризации близкие к единице, выбор таких для ВА сомономеров сильно ограничен. Одним из сомономеров, удовлетворяющих указанным выше условиям, является триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ). Для регулирования длины первичной полимерной цепи, определяющей максимально допустимое количество добавляемого ТАИЦ, предложено использовать высокую реакционную способность ПВА-радикалов в реакциях передачи цепи на растворитель.

Радикальную полимеризацию ВА, инициированную 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом, проводили при 60°C в растворах о-ксилола (КСЛ) или изопропилового спирта (ИПС) при их объемном содержании 20-60%. Кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом на микрокалориметре ДАК-1-1 в изотермическом режиме. Предельную конверсию ВА контролировали гравиметрическим методом. ММР полимеров анализировали методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе Waters Alliance GPCV 2000, снабженном детектором многоугольного светорассеяния DAWN HELEOS II Wyatt, позволяющим определять абсолютные молекулярные массы ПВА. Показано, что при предельной конверсии ВА образуются полимеры, характеризующиеся широким ММР с низкомолекулярными плечами на кривой. По молекулярным массам ПВА, полученным при конверсии ~ 20%, методом Майо определены константы передачи цепи на КСЛ и ИПС, равные 0.0056 и 0.0032, соответственно.

Разветвленные полимеры получали методом трехмерной радикальной сополимеризации ВА и ТАИЦ в растворе КСЛ или ИПС (40 об.% растворителя). Показано, что добавка ТАИЦ в пределах изученных концентраций до 1 моль/л не оказывает влияния на кинетику полимеризации. По потере текучести полимеризующихся систем установлены величины критической конверсии гелеобразования, увеличивающиеся при уменьшении концентрации ТАИЦ. Показано, что полимеры, выделенные вблизи геле-точки, характеризуются широким ММР и имеют достаточно большую фракцию полимера с высокой молекулярной массой, в разы превышающей молекулярную массу первичной полимерной цепи, что свидетельствует об образовании разветвленных и высокоразветвленных полимеров на основе ВА.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ, договор № 16.120.11.2626-МК

**Самоорганизация в привитых слоях сополимеров с несовместимыми блоками**

**Глаголев М.К.**

*аспирант*

*Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

[mikhail.glagolev@gmail.com](mailto:mikhail.glagolev@gmail.com)

Известно, что при создании поверхностей с управляемыми адсорбционными свойствами – так называемых умных поверхностей – эффективно использовать многокомпонентные щетки, в которых привитые макромолекулы состоят из звеньев с различным сродством к растворителю.

Методом компьютерного моделирования мы исследовали диблок-сополимерные щетки, привитые к плоской поверхности. Был изучен случай, когда блоки А и В были абсолютно несовместимы, внутренний блок А сольвофобен, а качество растворителя для внешнего блока В варьировалось в ходе эксперимента.

Вычисления показали, что в плохом для внешнего блока растворителе цепи объединяются в мицеллы, хаотически разбросанные по поверхности (рисунок 1). Свойства мицелл зависят от длины внутреннего  $N_A$  и внешнего  $N_B$  блоков, а также плотности пришивки цепей к поверхности. Так, увеличение степени полимеризации  $N_A$  внутреннего блока А приводит к росту среднего агрегационного числа мицеллы и его дисперсии, высоты агрегатов над плоскостью прививки. Кроме того при этом существенно изменяются не только размеры, но форма мицелл.

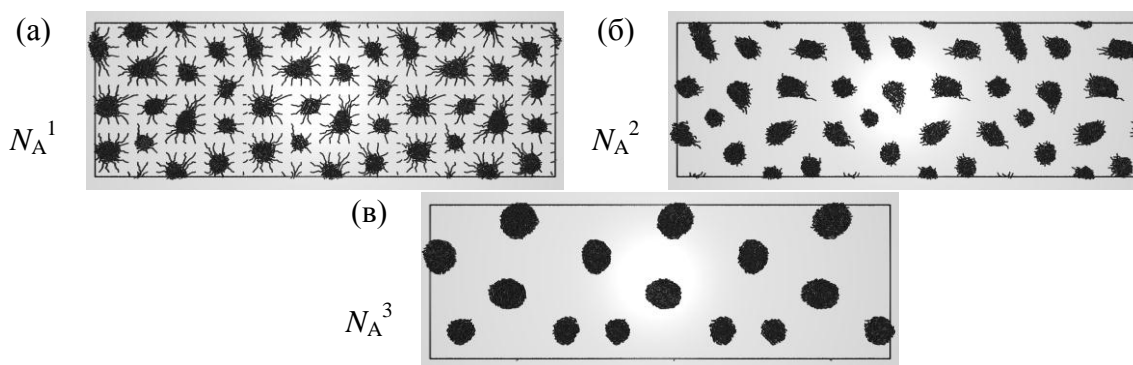


Рисунок 1. Мгновенные снимки ячеек в плохом растворителе при разной длине внутреннего блока А:  $N_A^1 \ll N_A^2 \ll N_A^3$ .

Видно, (рисунок 1а) что при малых  $N_A$  образуются мицеллы-«паучки», с выпуклой сердцевинкой и «щупальцами», которые тянутся от точек прививки цепей к сердцевине мицеллы. В случае больших значений  $N_A$  (рисунок 1в) формируются мицеллы с резкими границами, в которых все цепи собраны в единое ядро и максимально сегрегируют с поверхностью. Простые скейлинговые оценки показали, что угол смачивания мицелл растет с ростом  $N_A$  и плотности прививки. В совокупности это означает, что увеличение длины внутреннего блока  $N_A$  приводит к увеличению экспонированной поверхности при самоорганизации макромолекул в мицеллы. По нашему мнению, это обстоятельство может быть интересно в плане практических применений при создании поверхностей с регулируемой адсорбцией низкомолекулярных веществ.

М. К. Глаголев, В. В. Василевская, А. Р. Хохлов // *Высокомолек. соед., отправлена в редакцию*

**Влияние сорбированной воды на подвижность макромолекул полистирола**

**Гудь В.Н.<sup>1</sup>**

*Старший преподаватель*

*Национальный университет водного хозяйства и природопользования, факультет  
прикладной математики и компьютерно-интегрированных систем управления,*

*Ровно, Украина*

*e-mail: [Vovkchik@ukr.net](mailto:Vovkchik@ukr.net)*

Полистирол (ПС) широко применяют в качестве электрической изоляции, защитных покрытий и упаковочных материалов [1]. При этом вода, является той средой с которой наиболее часто приходится взаимодействовать полимерам в процессе эксплуатации. Несмотря на большое количество работ по исследованию поведения полимеров под воздействием сорбированной воды [1-3] вопрос ее влияния на макромолекулярную подвижность, а следовательно и эксплуатационные свойства остается открытым.

Исследовали, одну из наиболее распространенных в промышленности, марок полистирола STYRON 678E производства Dow Chemical company (Швейцария).

Образцы для исследований готовили путем прессования в Т-р режиме при  $T > T_c$  и  $p = 10$  МПа с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин в виде пленок толщиной (90-130) мкм и диаметром 25 мм.

Изменение количества сорбированных паров воды осуществляли эксикаторным методом при  $T = 300$  К над растворами серной кислоты по стандартной методике. Парциальное давление паров воды изменяли в диапазоне (0÷2600) Па. Величину влажности контролировали с помощью НН-3610 фирмы Honeywell (погрешность измерения составляет  $\pm 2\%$ ). Об изменении подвижности макромолекул судили по ИК спектрах, полученных дифференциальным методом.

В результате исследований установлено, что при изменении относительной влажности паров от 0 до 100% проявляются характерные полосы при 3740 и 3835  $\text{см}^{-1}$  интенсивность которых увеличивается по мере прохождения цикла сорбция-десорбция. Практическое отсутствие поглощения в области 3000-3500  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии упорядоченной структуры воды в свободном объеме полимера.

В области более низких волновых чисел наблюдаются полосы поглощения в интервале 1300-1500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп полимера и, полоса слабосвязанной воды при 1600  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение интенсивности первой полосы, после цикла сорбция-десорбция, свидетельствует о росте количества  $\text{CH}_2$ -групп, участвующих в колебательном процессе. В интервале 1600-1800  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения более слабой интенсивности. Согласно [4], поглощение в этом диапазоне соответствует межатомному взаимодействию углерода с кислородом. Следовательно, полосы в данном диапазоне частот отнесены к взаимодействию атомов углерода макромолекулы ПС с атомами кислорода воды.

В тоже время, в области деформационных колебаний бензольного кольца ПС [4] сорбция воды сопровождается появлением полосы пропускания при 685  $\text{см}^{-1}$ , которая исчезает при десорбции. На этом основании можно предположить, что сорбированная вода ограничивает деформационные колебания бензольного кольца полимера.

**Литература**

1. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. - 312 с.
2. Вода в полимерах. Под ред. Роуланда С. М. М.: Мир, 1984. - 555 с.
3. Чалых А. Е. Диффузия – метод исследования полимерных систем // Высокомолекулярные соединения. 2001, Т. 43. №12, с.2304-2328.
4. Справочник по физической химии полимеров в 3-х томах. т.3. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. К.:Наукова думка, 1985, 589 с.

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Колупаеву Б.С. за помощь при подготовке работы.

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**рН-чувствительные микрокапсулы на основе смесей полисахаридов**

***Давидович И.С., Венгель К.Г.***

*Аспирант, студент*

*Национальный университет «Киево-Могилянская академия»*

*факультет естественных наук, Киев, Украина*

*E-mail: i\_kolesnik@yahoo.com*

Оральное введение пептидных лекарств вызывает большой интерес из-за их плохой проницаемости через биологические мембраны, возможность энзиматической деструкции и химической нестабильности в организме. Для решения этих проблем были предложены несколько путей, одним из них является микрокапсулирование.

Для получения микрокапсул был выбран микроэмульсионный метод, так как он позволяет избежать использования высоких температур и органических растворителей, что минимизирует денатурацию белков и уменьшение их биологической активности. В данной работе были получены микрокапсулы на основе альгината натрия и его смесей с полисахаридами различной структуры – агара и к-каррагинана – с целью исследования влияния полимерной композиции на эффективность капсулирования и высвобождение модельного пептидного препарата БСА.

Показано, что при увеличении содержания агара и к-каррагинана в смеси уменьшается плотность сшивания альгината и, как следствие, увеличивается степень набухания микрокапсул при рН желудочной и кишечной среды. Оптимальным соотношением альгинат:агар для получения рН-чувствительных микрокапсул есть 3:1, так как в этом случае наблюдается минимальное высвобождение БСА в кислой среде и максимальное – в нейтральной. Эффективность капсулирования БСА при этом составляет около 60%. Для микрокапсул на основе смеси альгинат-к-каррагинан этот показатель возрастает до 100%. При соотношении альгинат:к-каррагинан 3:1 наблюдается потеря рН-чувствительности. Оптимальным соотношением альгинат:к-каррагинан для получения микрокапсул является 1:1, так как при данных условиях наблюдается максимальная эффективность капсулирования и 100% суммарная степень высвобождения модельного лекарственного препарата. Также исследованы влияния соотношения полимер:эмульгатор, полимер:БСА и концентрации сшивающего агента и полимерных растворов на характеристики микрокапсул и высвобождение модельного лекарственного средства.

Сравнивая микрокапсулы из смесей альгинат-агар и альгинат-к-каррагинан, можно отметить, что микрокапсулы с добавлением к-каррагинана являются более рН-чувствительными и обеспечивают пролонгированное высвобождение БСА.

Выражаем благодарность за помощь в исследованиях и обсуждении результатов профессору кафедры химии Бурбану А.Ф. и доценту Антонюк Н.Г.

**Влияние полифторалкилсодержащего акриламид-натракрилатного сополимера на свойства его водных растворов**

*Дворецкая О.В.*

Студент

*Волгоградский государственный технический университет,  
химико – технологический факультет, Волгоград, Россия*

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

Полифторалкилхлорсульфиты являются новыми перспективными реагентами для получения полифторгалогеналканов, полифторированных простых и сложных эфиров. Они, в отличие от незамещённых алкилхлорсульфитов, являются термически стабильными веществами.

Ранее было установлено, что полифторалкилхлорсульфиты являются уникальными полифторалкилирующими реагентами, действие которых на соли карбоновых кислот приводит к получению сложных эфиров полифторированных спиртов.

Полифторалкилирование натракрилатных групп в сополимере проведено 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфитом. Установлено, что введение полифторалкильной группы в сополимер акриламид-акрилата натрия происходит по реакции:

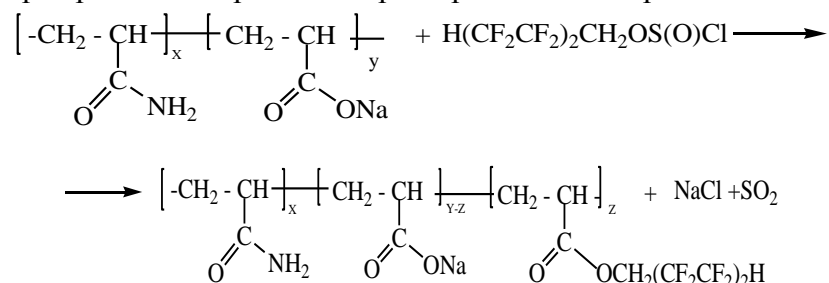


Таблица 1 - Влияние концентрации водных растворов сополимера и его полифторалкильного производного на вязкость

Концентрация, %	Условная вязкость, сек.	
	исходный олигомер	полифторалкилированный олигомер
0.3	83	16
0.1	59	10
вода	4	

Как видно из таблицы 1, условная вязкость 0.1 %-ного водного раствора с полифторированными фрагментами сополимера снижается в 5.9 раза, а для 0.3 %-ного водного раствора в 5.2 раза. Очевидно, что введение в макромолекулу сополимера полифторалкильных групп оказывает существенное влияние на структуру кластеров воды по сравнению с нефторированным сополимером.

В отличие от водных растворов ацетата натрия (температура замерзания минус 10 °С) нефторированный сополимер имеет температуру замерзания минус 18 °С, а фторированный – минус 21 °С.

Низкоконцентрированные растворы сополимера обладают пониженной температурой замерзания и малой условной вязкостью в случае полифторалкилированных производных, что позволяет рекомендовать их для использования в различных областях техники.



**Макромолекулярный дизайн и физико-химические свойства  
жидкокристаллических фоточувствительных  
диблок- и статистических сополимеров.**

**Долгополов А.В**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: andrey-dolgoplov@rambler.ru*

В работе показана принципиальная возможность контролируемой полимеризации ряда мезогенсодержащих мономеров метакрилового ряда методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризации).

Используя этот метод, синтезированы в широком диапазоне молекулярных масс различные типы гребнеобразных макромолекул – гомополимеры, статистические- и диблок-сополимеры, содержащие фенилбензоатные и азобензольные мезогенные группы в различных соотношениях:



Установлено, что молекулярные массы синтезированных полимеров линейно увеличиваются с конверсией, что является характерным признаком псевдоживой полимеризации, а образующиеся полимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности ( $M_w/M_n=1.1-1.3$ ).

Фазовое поведение и композиционный состав полученных сополимеров исследовались методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии, ГПХ, ЯМР-спектроскопии и спектрофотометрии. Показано, что «фазовый набор» диблок-сополимеров определяется их составом и длиной блоков.

Рассмотрено влияние молекулярной архитектуры сополимеров на фотохимические и фотоориентационные процессы, происходящие в их пленках под действием света. Продемонстрировано, что фотоиндуцированный дихроизм падает при переходе от статистических сополимеров к блочным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-03-00232).*

**Особенности микрокапсулирования пигментов в водорастворимые и водонерастворимые полимеры.**

**Домашева Ольга Юрьевна**

*Студент*

*Курский государственный университет, естественно – географический факультет,  
Курск, Россия*

*E-mail: DomashevaOlga@gmail.com*

Микрокапсулирование является уникальной быстро развивающейся технологией позволяющей получать традиционные материалы в форме, которая защищает их от разложения и действия факторов окружающей среды[1].

В виде микрокапсул выпускают ряд лекарственных веществ. Микрокапсулирование позволяет получить препараты с направленным действием и регулируемой скоростью выделения лекарственного вещества, что достигается нанесением оболочки. Особенности процесса микрокапсулирования заключаются в том, что в зависимости от свойств капсулируемого вещества и оболочки условия процесса подбираются индивидуально. С этой точки зрения было интересно изучить данный процесс на модельном объекте.

Модельным объектом процесса микрокапсулирования был выбран пигмент голубой фталоцианиновый, плохо растворимый в воде и других органических растворителях. В качестве полимеров оболочки использовались водорастворимые - поливинилпирролидон (ПВП) и водонерастворимые - ацетилцеллюлоза (АЦ) полимеры. Водонерастворимые полимеры защищают капсулируемые вещества от воздействия внешней среды, уменьшают летучесть испаряющихся веществ. Использование водорастворимого полимера в качестве оболочки позволяет получить более тонкие дисперсии, визуально практически неотличимые от истинных растворов. Микрокапсулирование пигмента голубого фталоцианинового производилось физико-химическим методом, основанным на замене растворителя. В ходе эксперимента варьировалось соотношение капсулируемое вещество : полимер.

Для уменьшения размера капсул, а также для придания им правильной формы, приближенной к шарообразной, необходимо получить наиболее тонкую дисперсию вещества в растворе полимера. Для этого в процессе микрокапсулирования использовались поверхностно активные вещества (ПАВ). Использование ПАВ позволяет уменьшить размеры микрокапсул в 5-10 раз, стабилизировать систему, состоящую из растворителя и мелких капсул и снизить адгезию между капсулами. Для этих же целей может служить ультразвуковая установка, используемая в качестве диспергатора суспензии. Предварительные данные показали, что использование в процессе микрокапсулирования ультразвуковой установки марки “ULTRASONIC GENERATOR П10 – 0.63” позволило в несколько раз сократить время процесса и получать микрокапсулы меньшего размера.

Микрокапсулирование пигментов имеет вполне реальную практическую ценность. Так, заключение пигментов в оболочки из различных полимеров позволят упростить процесс печати до стадии термообработки рисунка на ткани. Кроме того, закапсулированный пигмент становится более удобным при использовании и транспортировке. Он не окрашивает поверхности без предварительной термообработки, не «пылит», не слеживается, обладает лучшей сыпучестью и т.д. [2].

1. Microencapsulation: A Review// S. S. Bansode\*, S. K. Banarjee, D. D. Gaikwad, S. L. Jadhav, R. M. Thorat//Volume 1, Issue 2, March – April 2010; Article 008 ISSN 0976 – 044X//International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research Page 38.

2. Ю.Д. Маркович, Е.В. Грехнёва, С.А. Ефанов, О.П. Юдина Микрокапсулирование пигментов фталоцианинового ряда химическими и физико-химическими методами//Известия Курского государственного технического университета, №2 (27) 2009.

НОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ДИАКРИЛАТА  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛ ИМИДАЗОЛИЯ  
ТЕТРАФТОРБОРАТА

Е.Ю. Евщик<sup>1,2</sup>, М.Л. Бубнова<sup>2</sup>, Э.А. Джавадян<sup>2</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>2</sup>

Магистрант 2-ого года обучения

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам в области безопасных и эффективных литиевых источников тока. Особый интерес в этом плане вызывают полимерные электролиты (ПЭ). Изучение систем полимер – ионная жидкость – соль лития в ходе реакции радикальной полимеризации является актуальной задачей в области разработки литиевых источников тока нового поколения. Целью данной работы является синтез и исследование полимерных электролитов на основе соли  $\text{LiBF}_4$ , диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) при добавлении ионной жидкости (ИЖ) на примере 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ( $\text{BMIBF}_4$ ).

Полимерные электролиты в зависимости от количества ионной жидкости  $\text{BMIBF}_4$  и соли  $\text{LiBF}_4$ , а также инициатора перекиси бензоила (ПБ) были изучены методами ДСК, изотермической калориметрии, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, спектроскопии электрохимического импеданса (в интервале температур от  $-40$  до  $120$  °С).

Методом ДСК показано, что ионный механизм полимеризации ДАк-ПЭГ реализуется при  $\sim 200$  °С в присутствии ионов  $\text{BF}_4^-$ . При наличии в системе ПБ идут два процесса: при  $\sim 80$  °С начинается радикальная полимеризация, а затем в интервале от  $\sim 100$  до  $\sim 150$  °С параллельно реализуется ионный механизм полимеризации. На рис.1 представлены температуры стеклования ПЭ, полученные по различным механизмам (с и без ПБ).

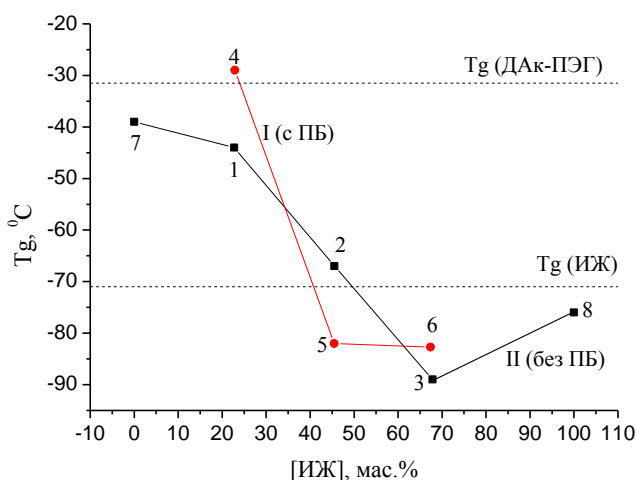


Рис.1. Зависимость  $T_g$  образцов ПЭ от концентрации ИЖ. Пунктирной линией обозначена  $T_g$  исходного ДАк-ПЭГ и ИЖ.

Самой низкой проводимостью во всем интервале температур обладал ПЭ №4. Это объясняется сильной сшивкой полимерной матрицы.

Проведённые исследования в области изучения особенностей синтеза ПЭ позволят в дальнейшем разработать высокопроводящие составы ПЭ с сетчатой полимерной матрицей на основе диакрилатных систем и ионных жидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-00862.

**Одностадийный метод синтеза термостойких алициклических полимеров в присутствии катализатора.**

**Жаналиева Айгуль**

*Студент*

*Алматинский технологический университет, факультет пищевых производств, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [aigul\\_merke@mail.ru](mailto:aigul_merke@mail.ru)*

В настоящей работе были исследованы закономерности синтеза полиамидоимидов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и дигидразидов кислот в присутствии катализатора бензамида методом одностадийной поликонденсации в растворе [1].

В качестве растворителей использовали м-крезол и диметилсульфоксид.

Для всех исследованных систем образование полиамидоимида подтверждалось элементным и спектральным анализами. Так, ИК-спектры характеризуются наличием полос поглощения в области 1720, 1780, 1380 см<sup>-1</sup>, характерных для имидного цикла.

Исследование растворимости синтезированных полиамидоимидов показало, что они отличаются хорошей растворимостью в диметилсульфоксиде, амидных и фенольных растворителях, более высокой по сравнению с полиимидами на основе диаминов.

В работе было изучено влияние на величину молекулярной массы полимеров ряда факторов, таких как температура проведения реакции, концентрация катализатора и исходных реагентов, природа растворителя. Оптимальные условия синтеза полиамидоимида на основе диангидрида трициклодеценттетракарбоновой кислоты и дигидразида адипиновой кислоты в м-крезоле в присутствии 2 мол.% бензамида в различных растворителях приведены в таблице 1.

Таблица 1

Растворитель	С мон., вес. %	τ, ч	T, °C,	[η], дл/г
м-крезол	35	6	180	0,61
ДМСО	30	6	150	0,40

Термогравиметрический анализ полиамидоимидов показал, что температура начала разложения полимера наблюдается при 370 °С.

Таким образом, методом одностадийной поликонденсации в присутствии катализатора удалось синтезировать в одну стадию термостойкие полиамидоимиды, найдены оптимальные условия их синтеза, исследовано влияние концентрации мономеров, катализатора, природы растворителя, продолжительности и температуры реакции.

**Литература**

1. Синтез алициклических полиамидоимидов в присутствии катализатора.- Материалы Международной Научно-практической конференции «Инновационные технологии в пищевой и легкой промышленности» Алматы, 16-17апреля, 2009, с.120-122

**Полифункциональные олигоэфирэпоксиды как эффективный модификатор топологической структуры и термоинверсионных свойств густосетчатых полимеров**

***Жорова Ю.В., Студенцева А.В., Матвеева А.А., Крыжановский В.К.***

*Аспирант, студент, студент, проф.*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (ТУ),*

*Факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: zhorovajuly@gmail.com*

Термоинверсионные свойства, то есть способность полимера к восстановлению «замороженной» высокоэластической деформации (ВЭД) применительно к густосетчатым полимерам на сегодняшний день изучены совершенно недостаточно. Научное обоснование термоинверсии таких конструкционных пластиков как полиэпоксиды открывает новые технологические и эксплуатационные возможности этой весьма популярной группы высокопрочных матриц полимерных композиционных материалов[1]. Изучалось влияние моно-, ди- и трифункциональных олигоэфирэпоксидов на топологическую структуру густосетчатого эпоксидного полимера и ее функциональные производные, а именно способность к сохранению, инверсированию и восстановлению созданной контролируемой по величине высокоэластической деформации. Объекты исследования: смолы ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8, отверждаемые изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ускорителя 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол марки УП 606/2. В качестве модификаторов пространственной сетки применялись промышленные олигоэфирэпоксиды: монофункциональный – Лапроксид Л-301Г; дифункциональный – Лапроксид Л-702 и трифункциональный – Л-603. Полнота и кинетика отверждения контролировались с использованием аппарата Сокслета, характер пространственной сетки оценивался по треморелаксационным спектрам (полуавтоматический механический спектрограф, крутильные колебания при частоте 1-10 Гц, температуре 273-433 К и при скорости подъема температуры 0,5 К/мин), количественные параметры пространственных сеток –  $M_c$  и концентрация цепей – обсчетом термомеханических кривых, кинетику и полноту инверсирования изучали с использованием специальной методики, физико-механические характеристики оценивали по стандартным методикам. Установлено, что молекулы монофункционального лапроксида в процессе отверждения оказывают блокирующее воздействие на активность узлов пространственной сетки, образуя пассивные цепи. При этом термодформационные свойства пространственной сетки изменяются за счет возрастания значений  $M_c$ , процесс инверсии ВЭД происходит быстро и полно. Механизм действия дифункционального лапроксида иной. Молекулы Л-702 активно встраиваются в образующуюся при отверждении пространственную сетку. Благодаря наличию в них эфирных связей и повышенной кинетической активности топология пространственной сетки усложняется и она становится более лабильной. Это выражается в мультиплетности главного релаксационного максимума на терморелаксационных спектрах, в возрастании  $M_c$  и в увеличении ВЭД, инверсирование которой несколько замедляется и становится менее полной вследствие появления пластической составляющей. Все перечисленные наблюдения иллюстрируются графическими и табличными материалами.

### **Литература**

1. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д., Жорова Ю.В. Изучение влияния лапроксидов на физические свойства и деформационное поведение эпоксидно-диановых полимеров // Пластические массы. СПб., 2011. №9. С. 29-32.

**Влияние природы растворителя и инициатора  
на результаты криополимеризации N,N-диметилакриламида**

**Заборина О.Е.,<sup>1</sup> Курамшина А.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Аспирантка 3-го года обучения*

*Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: sterfff@mail.ru*

<sup>2</sup>*Студентка 2 курса ВХК РАН, Москва, Россия*

*E-mail: adilyalasto4ka@gmail.com*

Ранее было найдено, что иницируемая окислительно-восстановительной парой персульфат аммония + N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин полимеризация N,N-диметилакриламида (ДМАА) в среде неглубоко замороженного формамида приводит к образованию растворимого высокомолекулярного продукта. Молекулярная масса полученного при отрицательной температуре полимера была в 2,5-3 раза выше ММ образцов, полученных в жидком формамиде. Показано, что температура криополимеризации оказывает влияние на характер молекулярно-массового распределения ПДМА, причем, более высокомолекулярные образцы обладают более широким ММР [1].

В продолжении этих исследований в данной работе криополимеризация ДМАА проведена в умеренно замороженной водной среде в интервале температур от -30 до -5°C. При этом обнаружен неизвестный ранее феномен образования сшитого полимерного криогеля (ДМАА-КГ) [2]. Образующийся криогель не растворялся в избытке воды, диоксана, ацетона, этанола, формамида, N,N'-диметилацетамида как при комнатной температуре, так при нагревании. Следует отметить, что образование криогеля было свойственно только полимеризации ДМАА в замороженной водной среде, тогда как структурно-близкие акриловые мономеры (акриламид, N-изопропилакриламид, N,N-диэтилакриламид, акрилат натрия) дают линейные растворимые полимерные продукты в аналогичных условиях криосинтеза. Обнаруженный эффект образования сшитого криогеля позволяет получать полимерные сетки без добавления каких-либо сшивающих агентов. Изучены особенности процессов набухания ДМАА-КГ в воде, 0,9 % растворе NaCl, диоксане. Введение в состав таких криогелей мономеров, содержащих гидрофильные незаряженные или ионогенные группы, позволяет варьировать степень набухания сшитого полимера в достаточно широком интервале от 60 до 1850 грамм воды на грамм сухого вещества, что делает полученные криогели перспективными для применения в качестве так называемых суперабсорбентов.

В свою очередь, иницирование полимеризации ДМАА в неглубоко замороженной водной среде окислительно-восстановительной парой перекись водорода + аскорбиновая кислота, приводило к образованию растворимого полимера (ММ до 7000 кДа) с более узким ММР по сравнению с образцами, полученными в среде замороженного формамида.

Таким образом, на конечный результат криополимеризации ДМАА влияет как природа растворителя, так и состав иницирующей пары. Варьируя условия криосинтеза можно получить растворимые полимерные продукты с ММ от 300 до 7000 кДа.

**Литература:**

1. Заборина О.Е., Бузин М.И., Лозинский В.И. Криополимеризация N,N-диметилакриламида в среде неглубоко замороженного формамида // Высокомолек. Соед. (2012) – принята в печать.
2. Заявка на патент РФ №2011132457 от 05.08.11. Лозинский В.И., Заборина О.Е. Способ получения сшитого гидрофильного полимера, проявляющего свойства суперабсорбента.

**Полиуретановые нанокompозиты: синтез и свойства**

**Заверкина Марина Александровна**

*Научный сотрудник, к.х.н.*

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

*E-mail: [zav@icp.ac.ru](mailto:zav@icp.ac.ru)*

Нанокompозиты – относительно новый тип материалов, считающихся весьма перспективными в связи с возможностью достижения уникальных свойств. Отличаясь от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы, нанокompозиты обещают реализовать высокий уровень как специальных свойств, например электропроводности, магнитной проницаемости, так и механических свойств (прочности, трещиностойкости, усталостной долговечности). Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокompозитов являются углеродные нанотрубки (УНТ). Нанотрубки обладают высокой прочностью, упругостью, электропроводностью, теплопроводностью.

Факт положительного влияния УНТ на свойства модифицированных ими полимеров различной природы (полимерных нанокompозитов) к настоящему времени не вызывает сомнения и подтвержден огромным количеством работ, обобщенных в книгах и обзорах. В последние годы большое число работ посвящено изучению физико-химических и физико-механических свойств полимеров, модифицированных УНТ, а также модифицированию самих УНТ различными неорганическими соединениями и полимерами, а также синтезу полимерных композитов с их участием. Однако недостаточное внимание уделяется изучению влияния УНТ на структуру полимеров.

\*\*\*

В настоящей работе впервые представлены результаты экспериментов по синтезу и исследованию свойств полиуретановых блоксополимеров (ПУ БСП) на основе полидиэтиленгликолядипината в отсутствие и в присутствии сверхмалых добавок не модифицированных однослойных углеродных нанотрубок и карбоксилированных углеродных нанотрубок.

Изучены изменения релаксационных свойств ПУ БСП (зависимость физико-механических свойств от длительности их хранения и скорости релаксации ориентированных образцов), зависимость физико-механических и физико-химических параметров от концентрации обоих типов УНТ.

Обнаружено, что введение сверхмалых добавок УНТ как в концентрациях ниже 0.008 вес. % в ПУ БСП приводит к различному изменению их физико-химических и физико-механических характеристик и структурных параметров. Методами термомеханики, ДСК и малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждается изменение структуры полимеров под влиянием УНТ. Обсуждаются возможные причины такого влияния УНТ на структуру, и, следовательно, свойства синтезируемых полимеров.

**Влияние конформационного состояния хитозана на процесс его ферментативной деструкции**

**Зайнагутдинова Л.Р., Чернова В.В.**

*студент 5 курса, ассистент*

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*e-mail: [my.life82@mail.ru](mailto:my.life82@mail.ru)*

Многие химические реакции полимеров, протекающие в растворе, чувствительны к конформационному и надмолекулярному состоянию полимера. Так, известно, о проявлении данного рода макромолекулярных эффектов в реакциях термической и окислительной деструкции [2]. Целью данной работы стало изучение влияния конформационного состояния макромолекул хитозана на процесс его ферментативной деструкции.

Объектами исследования служили крабовый хитозан (ХТЗ) (ЗАО «Биопрогресс», Щелково, степень деацетилирования ~75%,  $M_n=1.2 \times 10^5$ ) и ферментный препарат «Лидаза» (ГУП «Иммунопрепарат», Уфа). В качестве растворителя использовали уксусную кислоту с концентрацией 1 г/дл. Вискозиметрические исследования проводили согласно стандартной методике [1] на вискозиметре Уббелодде при 25°C. Степень ферментативной деструкции полимера оценивали по разнице значений исходной относительной вязкости растворов ХТЗ в уксусной кислоте и относительной вязкости растворов, подвергнутых воздействию ферментного препарата. Ферментный препарат, предварительно растворенный в небольшом количестве воды, вносили в раствор полимера в количестве 5 мас.% к массе хитозана. Конформационное состояние макромолекул хитозана изменяли введением в раствор полимера постороннего электролита - хлорида натрия. Добавление хлорида натрия к раствору хитозана проводили двумя способами. В первом случае, хлорид натрия непосредственно добавляли к раствору ХТЗ в уксусной кислоте, во втором – ХТЗ растворяли в смеси уксусной кислоты и хлорида натрия. Концентрация вводимого в раствор полимера низкомолекулярного электролита варьировалась от 0,02М до 0,2М.

Экспериментальные данные позволяют говорить о том, что введение низкомолекулярного электролита приводит к снижению степени ферментативной деструкции хитозана. Причина этого – влияние хлорида натрия, добавление которого к раствору ХТЗ приводит к сжатию макромолекулярного клубка, а соответственно, доступность звеньев ХТЗ для взаимодействия с ферментным препаратом уменьшается. При этом введение хлорида натрия в раствор ХТЗ по первому способу вызывает большее падение степени деструкции ХТЗ, чем по второму.

Таким образом, в реакции ферментативной деструкции ХТЗ, так же как и во многих других химических реакциях полимеров, проявляется конформационный эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 11-03-97016-р\_поволжье\_a.

**Литература**

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Химия, 1978. 320 с
2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.



**Влияние термической предыстории на структуру и свойства композитов ПЭВП-SiO<sub>2</sub>, полученных по механизму крейзинга**  
*Иноземцева М.Н., Нестерова Е.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: ritainoz@mail.ru*

Известно, что крейзинг является универсальным методом получения различных композиционных материалов нанометрического уровня дисперсности из термодинамически несовместимых компонентов на основе аморфных и частично кристаллических полимеров и наполнителей неорганической природы. Такие полимер-неорганические композиты находят применение в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Важным вопросом является изучение термической стабильности подобных композитов в широком температурном диапазоне вплоть до температуры плавления полимерной матрицы. Несомненный интерес представляет выяснение эволюции лабильной высокодисперсной крейзованной структуры полимера и процесса фазового разделения смеси двух термодинамически несовместимых компонентов. Цель настоящей работы – изучение влияния термической предыстории, т.е. температуры и условий нагревания (скорость, время, природа окружающей среды), на изменение структуры композитов на основе пористых пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных по механизму крейзинга, содержащих различное количество кремнезема.

ПЭВП-SiO<sub>2</sub> композиты были получены, используя процесс крейзинга полимерной пленки в среде жидкого прекурсора сверхразветвленного полиэтоксисилоксана с последующей гидролитической конденсацией и его превращением в кремнезем непосредственно в объеме пор. Количество SiO<sub>2</sub> в матрице варьировали от 5 до 45 мас.%.

Полученные композиты нагревали до температуры 160°C (температура плавления ПЭВП составляет около 130°C) на воздухе или в различных жидких средах (глицерине, полиэтиленгликоле, ортофосфорной кислоте и н-декане) в течение 0.5-2 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Измерение линейных размеров образцов до и после нагрева показало, что они мало изменяются (в пределах 1-2 %), если содержание кремнезема более 20 мас.%. Это, по-видимому, связано с формированием трехмерного каркаса SiO<sub>2</sub> в объеме полимерной матрицы. При уменьшении количества твердого компонента, когда он распределен в виде дискретных частиц, образцы претерпевали значительную усадку.

Методом СЭМ было обнаружено, что при нагревании пленки композиционного материала выше температуры плавления ПЭВП расплав полимера мигрирует из объема композита на поверхность, где в процессе охлаждения происходит его кристаллизация: на воздухе – в виде отдельных частиц, в жидких средах (кроме н-декана) – с образованием сплошной пленки толщиной около 3 мкм. Одновременно с выпотеванием полимера жидкая среда, которая является хорошо совместимой с SiO<sub>2</sub>, заполняет образовавшиеся пустоты в объеме композита. Количество захватываемой жидкой среды зависит от содержания кремнезема и может достигать 45 мас.%.

Таким образом, проведение переplava полимерной матрицы в различных средах позволяет придать композитам новые свойства. Такой подход был использован для модификации изученных композитов в среде ортофосфорной кислоте, и получены мембраны, обладающие хорошей протонной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ведущей научной школы (НШ-324.2012.3).

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Эпоксидно-силоксановые композиты, отвержденные в присутствии  
ацетилацетонатов металлов  
*Кирсанов К.Г., Луговая А.А.***

*Студент*

*Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк, Украина*

*E-mail: kirsanov\_kira@mail.ru*

Эпоксидно-силоксановые композиты представляют собой новый класс полимерных материалов с улучшенными свойствами. Сочетая в себе преимущества органической полимерной матрицы и высокодисперсного силоксанового наполнителя, они могут быть использованы как клеи для трудносклеиваемых поверхностей, защитные покрытия для металлических сплавов и др. Использование золь-гель технологии позволяет проводить синтез высокодисперсных силоксановых частиц непосредственно в среде эпоксидной смолы, т.е. упрощает технологическую схему получения композитов, исключая из нее стадии диспергирования и стабилизации золей. Образующиеся силоксановые частицы имеют чрезвычайно развитую поверхность с большим количеством гидроксильных групп, что способствует многократному повышению адгезионной прочности композиционных покрытий, нанесенных на алюминиевые сплавы (за счет образования прочных ковалентных связей покрытия с субстратом), а следовательно, приводит к усилению барьерных свойств покрытий и увеличению их антикоррозионной эффективности.

Применение ацетилацетонатов переходных металлов (Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III)) в качестве катализаторов ангидридного отверждения композитов вместо традиционно используемых третичных аминных ускорителей (либо аминного отверждения) позволяет избежать агрегации силоксановых частиц и получить оптически прозрачные композиты. Обладая латентным действием, ацетилацетонаты металлов проявляют свою каталитическую активность лишь при температурах выше 100°C, а при комнатной температуре неотвержденные композиции могут оставаться в жидком состоянии от недели до нескольких месяцев, что позволяет использовать их как готовые «одноупаковочные композиции».

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы вязкоупругие и теплофизические свойства композитов и показано, что максимальная плотность сшивания достигается при использовании в качестве катализатора отверждения ацетилацетоната хрома. Кроме того, такие композиты наиболее устойчивы к высокотемпературному окислению молекулярным кислородом (газовольюметрический метод), термоокислительной деструкции (дериватография) и воздействию агрессивных сред (экспозиция в растворах кислот и щелочи).

**Полимерные материалы на основе лаурилметакрилата. Получение и свойства**

**Коваленко Татьяна Павловна**

*Ассистент, кандидат химических наук*

*Национальный университет “Львовская политехника”,  
Институт химии и химической технологии, Львов, Украина*

*E-mail: tanyuylvov@gmail.com*

Синтез новых многофункциональных полимерных материалов с комплексом ценных свойств является перспективным и актуальным направлением исследований, что обусловлено возрастающей потребностью современного развития высоких технологий. Для решения этой задачи возникает ряд сложностей, связанных, например, с необходимостью синтезировать полимер строго определенной микроструктуры, молекулярной массы, с высокой композиционной однородностью при резкой разнице в активностях мономеров и т.п. Все это может быть решено с помощью радикальной сополимеризации лаурилметакрилата (ЛМА) с метилакрилатом (МА) в бензоле. Полимеризация была исследована при температуре 80 °С при различных соотношениях исходных реагентов, инициированная пероксидом бензоила (ПБ) – 0,5 % масс. от массы мономеров на протяжении 3 – 4 часов.

Разработаны методики определения остаточных мономеров в гребнеобразных полимерах бромит-броматным и гравиметрическим методами которые были использованы для исследований кинетики гомо- и сополимеризации ЛМА с МА в бензольном растворе.

За экспериментальными точками первой стационарной области пробега полимеризации ( $S \leq 10\%$ ) рассчитывали порядок реакции за инициатором, мономером и энергию активации ( $E_{эф.} = 96,4 \pm 0,51$  кДж/моль).

Методом наименьших квадратов по уравнениям Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша рассчитаны константы сополимеризации [1], на основании которых были охарактеризованы параметры микроструктуры сополимеров.

При исследовании полимеризации до глубоких конверсий обнаружено, что скорость процесса на стадии гель-эффекта уменьшается с увеличением концентрации ЛМА. А также установлено, что во всех выполненных экспериментах, не зависимо от количества инициатора, концентрации мономера, температуры, не было полного превращения мономера в полимер, а максимальная конверсия составила 97 %.

Изучены основные физико-механические свойства (со)полимеров ЛМА-МА: характеристическая вязкость, молекулярная масса (ММ). Наблюдается уменьшение характеристической вязкости с ростом содержания звеньев малоактивного мономера (ЛМА) в сополимерах и увеличение ММ.

На основании данных ИК спектроскопии, элементного анализа и потенциометрического титрования установлены состав и структура полученных сополимеров. Согласно результатам термического анализа термостойкость сополимеров ЛМА-МА достигает 350 °С.

Полученные сополимеры являются весьма перспективными для разработки новых полиметакрилатных присадок к маслам. Осуществление предлагаемого способа получения присадок позволит значительно улучшить вязкостно-температурные и депрессорные свойства масел [2].

### **Литература**

1. *Платэ Н.А.* Кинетические особенности радикальной полимеризации n-алкилметакри. / Н.А. Платэ, А.Г. Пономаренко // *Высокомолекулярные соединения.* – 1974. – Т. 16 № 12. – С. 2635 – 2645.
2. *Коваленко Т.П., Волошинець В.А.* Вплив кількості гребенеподібних (ко)полімері експлуатаційні властивості оливи I-20 А // *Тези доповідей VI Відкритої укр. конфер молодих вчених з високомолекулярних сполук “ВМС-2008” (30 вересня – 3 жовтня 2008 – Київ: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 2008. – С. 85.*

**Свойства фторполимерных пленок на высокоразвитой поверхности углерода**

**Коломыткин Дмитрий Олегович**

*Аспирант*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия.*

*E-mail: [kolomytkin@polly.phys.msu.ru](mailto:kolomytkin@polly.phys.msu.ru)*

В настоящей работе был применен метод амперометрии для определения электрорезистивных и емкостных характеристик пленок фторполимера Teflon AF 2400, осажденных из раствора в сверхкритической двуокиси углерода на поверхность нитей ( $\varnothing 240 \pm 60$  мкм) углеродной ткани. Обработанную подобным образом ткань можно использовать в качестве газодиффузионного слоя (ГДС) электродов фосфорнокислотных топливных элементов (ТЭ), и данный способ нанесения пленки подробно описан нами ранее в работе [1]. ГДС выполняет две основные задачи: доставка газов (топлива и окислителя) до сайтов катализа и обеспечение транспорта электронов между сайтами катализа и цепью нагрузки. Для выполнения первой задачи ГДС должен быть достаточно репеллентным по отношению к фосфорной кислоте — используемому электролиту ТЭ, чтобы избежать затопления электродов. Усилить репеллентность углеродного материала к фосфорной кислоте можно нанесением пленок фторполимеров Teflon. С другой стороны, покрывающая поверхности нитей фторполимерная пленка препятствует электропроводности. Таким образом, на практике необходимо добиться оптимального баланса репеллентных свойств и электропроводности поверхности углеродной ткани, покрытой слоем фторполимера Teflon.

Мы исследовали четыре серии нитей, полученные методом осаждения из раствора в сверхкритической двуокиси углерода, различающиеся загрузкой фторполимера Teflon AF 2400. Исходя из измеренных значений поверхностной электрической проводимости и емкости образцов, на основании сравнения с соответствующими показателями необработанных нитей, мы оценили геометрические параметры наносимых пленок. Полученные нами результаты представлены в таблице ниже.

Загрузка фторполимера	Поверхностная проводимость, мкСм/м	Удельная Емкость, мкФ/м	% покрытия	Средняя толщина пленки, нм
0%	1030	760	-	-
0.2%	530	340	48	80
1%	230	190	78	240
2%	14	3	99	380

Таким образом, разработанный нами подход позволяет измерять и оптимизировать электрорезистивные характеристики пленок фторполимеров.

#### **Литература**

1. Kolomytkin, D. O., Gallyamov, M. O., Khokhlov, A. R. Hydrophobic Properties of Carbon Fabric with Teflon AF 2400 Fluoropolymer Coating Deposited from Solutions in Supercritical Carbon Dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2011, Vol. 5, No. 7, pp. 1–10.

**Внутреннее трение и эффект фононной релаксации в гибкоцепных полимерных системах в звуковом и ультразвуковом диапазоне частот**

**Колупаев Борис Борисович<sup>1</sup>**

*Научный сотрудник, кандидат физико-математических наук*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина*

*Boris\_Kolupaev@gmail.com*

Показано, что в гибкоцепных полимерах поглощение акустических волн определяется в основном двумя тепловыми эффектами: термоупругим поглощением и фононной вязкостью. При этом наименее изучен механизм диссипации энергии за счёт фононной вязкости системы. Соответственно цель работы – исследовать поглощение продольной и сдвиговой волны, в широком диапазоне изменения температуры, частоты, за счет фононной вязкости, которая оказывает торможение на кинетические элементы структуры ПВХ, ПС, ПВБ, ПММА. При решении задачи учтено, что сдвиговая деформация не производит теплового эффекта, связанного со сдвиговой волной. Частотная  $\omega$  область изучения поглощения звука в среде (100÷200) Гц; (0,5; 1,0; 2,5) МГц. В дебаевском приближении определено число колебаний структурных элементов гибкоцепных полимеров, принимающих участие в диссипативном процессе в области  $T_g + 40K \geq T \geq 293K$ , где  $T_g$  - температура стеклования, а также их граничная частота при продольной и сдвиговой деформации. Рассчитана величина полной тепловой энергии  $W$  единицы объема системы, а также её сдвиговая упругость  $\mu$  в функции от частоты и температуры. Установлена количественная взаимосвязь временем релаксации  $\tau$  обмена энергией между «горячими» и «холодными» фонанами, а также  $W$  и  $\mu$ . Показано, что в случае  $\omega\tau \ll 1$  зависимость величины полной сдвиговой упругости систем от частоты и вязкости фононного газа носит нелинейный характер.

Отмечен вклад колебательных степеней свободы боковых групп ПВХ, ПС, ПВБ, ПММА в величину средней энергии системы при локальной и сегментальной подвижности структурных элементов, в зависимости от соотношения величин  $\omega$  и  $\tau$  при  $T = const$ . Исследованы энергообмен между локальными участками системы и потери энергии сдвиговой волны. Оказалось, что в зависимости от  $\omega$  существуют различия в распределении вкладов элементов структуры в сдвиговую упругость и внутреннее трение материала. На основе измеренных значений удельной теплоёмкости, теплопроводности, плотности и скорости звука проанализированы результаты температурной и частотной зависимости величины внутреннего трения системы. Показано, что при  $\omega$  (0,5÷2,5) МГц для продольных волн частотная зависимость поглощения менее квадратичной величины, а в случае сдвиговых волн она растёт пропорционально частоте в степени (1,3÷1,6) при  $T \leq T_g$ .

Установлено, что эффект фононной вязкости можно направленно регулировать с помощью  $\beta^-$ -облучения и технологического давления системы в  $T - p$  режиме. Указана технология получения и пути использования гетерогенных материалов, содержащих нанодисперсные порошки металлов (Fe, Cu, Mo) в области (0÷0,10) об.%, на основе ПВХ, ПС, ПВБ, ПММА в качестве поглотителей механической энергии в диапазоне звуковых и ультразвуковых частот.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность акад. НАН Украины Лебедеву Е.В., д. ф.-м. н., проф. Клепко В.В. за интерес к работе и обсуждение результатов.

**Механохимический синтез комплексов природных полисахаридов с  
хлорсульфураном  
Коптяева Е.И.**

*Аспирант*

*ГБУ РБ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений академии наук Республики Башкортостан», Уфа, Россия  
[mudarisova@anrb.ru](mailto:mudarisova@anrb.ru)*

В последние годы в области защиты растений актуальной задачей является создание и исследование новых эффективных гербицидных препаратов, обладающих низкой токсичностью и высокой биологической активностью. В сельском хозяйстве для защиты растений от сорняков широко применяется гербицид избирательного действия хлорсульфурон (ХСТ) (1-(2-хлорфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина) [3], используемый для послевсходовой обработки посевов. Существенным недостатком, ограничивающим применение этого гербицида, является плохая растворимость в воде. Известно, что многие нерастворимые или плохо растворимые в воде биологически активные вещества после иммобилизации на биополимер становятся водорастворимыми [2]. Механохимический путь получения таких соединений обладает значительными преимуществами по сравнению с традиционными жидкофазными процессами, так как он протекает в одну технологическую стадию и без участия растворителей [1].

Целью данной работы является твердофазное механохимическое получение комплексов арабиногалактана (АГ), пектина (П), крахмала (КР) и хитозана (ХТЗ) с ХСТ, обладающих повышенной растворимостью и гербицидной активностью.

Реакция проводилась в вибромельнице в течение 8 ч, мольное соотношение полисахарид:ХСТ=20:1. Спектральными методами установлено образование комплексных соединений. Учет действия ХСТ проводили по вегетационным опытам на проростках подсолнечника. Исследования показали, что включение в систему полисахаридов и механохимическая активация способствуют увеличению биологической активности гербицида до 2,8 раз. Биологическая активность максимальна в случае использования хитозана.

Растворимость полученных образцов определяли методом ВЭЖХ. Установлено, что механическая активация ХСТ с полисахаридами позволяет повысить его растворимость в 5 раз, что связано с образованием молекулярных комплексов.

Таким образом, совместная активация ХСТ с полисахаридами способствует значительному увеличению растворимости и повышению биологической активности ХСТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракт «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг». № 02.740.11.0648.

**Литература**

1. Дубинская А.М. Превращение органических веществ под действием механических напряжений // Успехи химии. 1999. Т.68. №8. С. 708-724
2. Дубинская А.М., Якушева Л.Д., Аверьева Е.Н. Повышение скорости растворения гризеофульвина путем механического диспергирования с одновременным включением в полимерную матрицу // Хим.-фарм. Журн. 1988. №9. С.1125-1129.
3. Кузнецов В.М. Химико-технологические основы разработки и совершенствования гербицидных препаративных форм. Москва. Химия. 2006.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Полимеризация 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина и его сополимеризация с триметилсилил-1-пропином на каталитической системе  $TaCl_5 - Ph_3Bi$**

*Коссов Антон Андреевич*

*Аспирант*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Ордена Трудового Красного Знамени*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [akossoff@ips.ac.ru](mailto:akossoff@ips.ac.ru)*

1,2-Дизамещенные полиацетилены, благодаря их высоким пермеационным характеристикам, являются перспективными мембранными материалами для различных процессов газо- и пароразделения. Введение фторалкильных групп в полиацетилены представляет интерес, поскольку позволяет регулировать гидрофильные и органофильные свойства полимеров. Это представляет интерес, например, для мембранного разделения смесей, содержащих пары воды. Наличие фтора в макромолекуле также может сообщать материалу высокую устойчивость к действию органических веществ, что немаловажно при разделении смесей, содержащих органические компоненты.

В работе рассмотрена полимеризация трифторпропилдиметилсилил-1-пропина и его сополимеризация с триметилсилил-1-пропином (ТМСП). Показано, что в результате гомополимеризации трифторпропилдиметилсилил-1-пропина образуются нерастворимые продукты, что связано с образованием кристаллической фазы в полимерах. В результате сополимеризации трифторпропилдиметилсилил-1-пропина с ТМСП получены как нерастворимые, так и растворимые сополимеры, растворимость которых определяется их составом.

Определены константы относительной активности мономеров в сополимеризации. Установлено, что на начальной стадии полимеризуется, преимущественно, ТМСП, вследствие его большей активности, что должно приводить к образованию градиентных сополимеров, состав которых постепенно меняется вдоль цепи.

Измерение контактных углов смачивания водой поверхности полимерных пленок показало, что увеличение содержания фтора в сополимере приводит к повышению его гидрофобных свойств.

На основе сополимеров трифторпропилдиметилсилил-1-пропина и ТМСП получены образцы пленок, обладающих хорошими механическими свойствами, высокими газоразделительными характеристиками и устойчивостью к алифатическим углеводородам.

**Влияние природы наполнителя на физико-механические свойства  
эпокси-новолачных композиций  
Красинский В.В., Пукиш Н.И.**

*Ассистент, кандидат технических наук  
Национальный университет „Львовская политехника”,  
кафедра химической технологии переработки пластмасс, Львов, Украина  
E-mail: [ykrasinsky82@gmail.com](mailto:ykrasinsky82@gmail.com)*

Высоконаполненные полимерные композиции на основе синтетических смол находят широкое применение в самых различных областях промышленности и народного хозяйства – клеи, покрытия для защиты строительных конструкций от коррозии, в производстве мебели, фанеры, древесно-стружечных плит и т.д.

Все чаще возникает необходимость соединения различных по природе материалов, например, древесины с пластмассой или металлом, металла со стеклом и др. Для этого не могут быть рекомендованы традиционные клеи, поэтому возникает необходимость использования новых клеевых композиций специального назначения. Как правило, новые клеи отличаются от давно известных не только составом, технологией приготовления и склеивания, но и своими физико-механическими свойствами [1]. Так, фенолформальдегидные мастики, которые используются для склеивания металлического цоколя электрической лампы со стеклянной колбой, наряду с большими преимуществами обладают и существенными недостатками: неудовлетворительная механическая прочность, низкая адгезия к стеклу [1].

Предыдущими исследованиями было установлено оптимальный состав клеевого лака, который является продуктом модификации феноло-формальдегидной смолы эпоксидной смолой и поливинилпирролидоном [2]. Целью данной работы является изучение влияния наполнителей различной природы на физико-механические свойства клеевой мастики.

Склеивание материалов, которые значительно отличаются коэффициентами линейного расширения, например, металла и стекла, приводит к образованию в клеевом слое внутренних напряжений, которые вызывают ослабление клеевого соединения. Чтобы уменьшить эти напряжения, в клей добавляют наполнители.

В работе были использованы следующие наполнители: мраморная крошка, кварцевый песок, аэросил, молотое стекло, каолин, порошок железа, древесная мука.

Проведенные исследования показали, что природа наполнителя, его гранулометрический состав и содержание в композиции по-разному влияют на адгезионные свойства мастики. Минеральные наполнители с большими размерами частиц (кварцевый песок, молотое стекло) снижают адгезионную прочность мастики через внутреннее взаимодействие между составляющими композиции. Мраморная крошка при содержании в модифицированной композиции 50% масс. вдвое повышает адгезионную прочность мастики. Введение металлического дисперсного наполнителя (порошка железа) в модифицированную композицию, наряду с появлением магнитопроводимости, приводит к повышению физико-механических характеристик клеевого шва, которые в 1,5 раза выше, чем для ненаполненной композиции.

Итак, проведенные исследования подтвердили возможность значительного повышения адгезии эпокси-новолачной композиции и прочности клеевого шва при помощи введения в композицию наполнителей, в частности, мраморной крошки и порошка железа.

### **Литература**

1. Денисов В.П., Мельников Ю.Ф. Технология и оборудование производства электрических источников света. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с.
2. Пат. 82171 Україна, МПК С 08 К 5/09, С 08 L 61/00. Полімерна композиція для склеювання сталі зі склом / О.В. Суберляк, Й.М. Шаповал, В.В. Красінський; заявник і власник Нац. ун-т «Львівська політехніка». – № а200703595; заявка 02.04.2007; опубл. 11.03.2008, Бюл. № 5.



***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***  
**Самоорганизация градиентных и блок-сополимеров в водных растворах.**

***Крючкова С.В.***

*студент V курса химического факультета*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы*

*e-mail: essoeh@mail.ru*

В работе исследовано поведение градиентного и триблок-сополимера на основе акриловой кислоты и 4-этилпиридиний бромида.

Поскольку известно, что комплексы сильного и слабого полиэлектролитов, образованные за счет солевых связей, полностью диссоциируют в кислой среде, очевидно, что движущая сила процесса агрегации – ион-дипольные взаимодействия между кватернизованными звеньями винилпиридина и карбоксильными группами акриловой кислоты. Недавно было установлено, что такие комплексы являются термочувствительными, и размеры агрегатов комплекса уменьшаются с ростом температуры.

Были определены средневесовые характеристики агрегатов триблок-сополимера в кислых средах. Средневесовая молекулярная масса агрегатов триблок-сополимера составила  $6.03 \cdot 10^6$  г/моль.

Было найдено, что исследуемые сополимеры адсорбируются на мембранных фильтрах. Получены кинетические кривые адсорбции и изотермы адсорбции сополимеров.

Для триблок-сополимера изотерма адсорбции представляет собой сочетание механизмов адсорбции по Ленгмюру (при малых концентрациях) и по Фрейндлиху (при высоких концентрациях).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00232-а).*

**Свойства продуктов матричной сополимеризации  
анилина и 3,4-этилендиокситиофена  
Кубарьков А.В.**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: kubarkov.msu@gmail.com*

В последние десятилетия электропроводящие полимерные материалы вызывают большой интерес в связи с возможностью их широкого технологического применения. Среди них особое внимание привлекают полианилин и поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) благодаря простоте получения, высокой проводимости, химической устойчивости и наличию электрохромных свойств. Хотя полианилин и ПЭДОТ практически нерастворимы в большинстве растворителей, в присутствии полианионных матриц они могут быть получены в составе диспергируемых интерполиэлектролитных комплексов, что существенно упрощает их исследование и переработку [1,2].

Сополимеризация может служить эффективным методом контроля молекулярной структуры проводящих полимеров, что в ряде случаев позволяет сочетать в получаемом продукте индивидуальные свойства гомополимеров. В настоящей работе впервые с использованием матричной сополимеризации в присутствии поли(4-стиролсульфоуксусной кислоты) получены водорастворимые электропроводящие сополимеры анилина и 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) различного состава. Исследована кинетика накопления продуктов гомо- и сополимеризации. Образование сополимеров подтверждено данными инфракрасной и рамановской спектроскопии. Установлено, что сополимеры анилина и ЭДОТ образуют устойчивые дисперсии в водной среде и некоторых полярных органических растворителях, причём характеризуются существенно более высокой диспергируемостью по сравнению с ПЭДОТ. Исследованы кислотно-основные свойства сополимеров, обусловленные возможностью обратимого кислотного допирования анилиновых фрагментов.

Установлено, что сополимеры анилина и ЭДОТ характеризуются электронной проводимостью порядка  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  См/см и удельным поверхностным сопротивлением  $10^4$ - $10^7$   $\Omega/\square$ , что позволяет использовать их в качестве материалов для создания антистатических покрытий. Электропроводящие свойства продуктов полимеризации в значительной степени определяются исходным соотношением сомономеров в реакционной смеси; проводимость сополимеров существенно ниже проводимости гомополимеров, что можно объяснить снижением эффективности транспорта носителей заряда при сосуществовании в макромолекулах звеньев различной химической природы.

Методом циклической вольтамперометрии обнаружено наличие электроактивности у сополимеров и исследована их электрохимическая стабильность. Показано, что сополимеры, обогащенные тиофеновыми звеньями, более электрохимически устойчивы.

На основе полученных сополимеров и анодного компонента – N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамина – разработаны электрохромные устройства, характеризующиеся временем отклика 5-20 с и величиной изменения светопропускания 30-55 %.

### **Литература**

1. Боева Ж.А., Пышкина О.А., Лёзов А.А., Полушина Г.Е., Лёзов А.В., Сергеев В.Г. Матричный синтез водорастворимого полианилина в присутствии полиэлектролитов // Высокомолекул. Соед. 2010. Т. 52. С. 1267-1276.
2. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future // Adv. Mater. 2000 V. 12. P. 481-494

**Определение технологических параметров переработки резиновых смесей на основе хлорбутилкаучука**  
**Курбатова Ю.В.**

*соискатель*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, факультет Химии, физики и технологии переработки полимеров, Москва, Россия*

[kurbatova@niimi.com](mailto:kurbatova@niimi.com)

Определение температурно-временных интервалов переработки резиновых смесей является одной из ключевых задач в получении изделий из эластомеров. При получении тонкостенных изделий целесообразнее применять высокие температуры, это позволяет увеличить производительность, при этом качество изделий остается на желаемом уровне.

В работе исследовались резиновые смеси на основе растворного хлорбутилкаучука, содержащие активаторы, ускоритель высокой активности, наполнитель и пластификатор [1]. Определяли вулканизационные характеристики резиновых смесей при трех температурах 160, 170 и 180 °С. Испытания проводились на безроторном реометре MD 3000A. Вулканизационные характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Вулканизационные характеристики.

Температура, °С	Показатели			
	ML, dN·m	MH, dN·m	t <sub>S</sub> , мин	t <sub>C(90)</sub> , мин
160	2,00	5,67	1'03"	32'04"
170	1,95	6,01	0'53"	24'26"
180	1,77	5,66	0'40"	14'39"

На рисунке 1 приведен характер реометрических кривых, снятых при различных температурах.

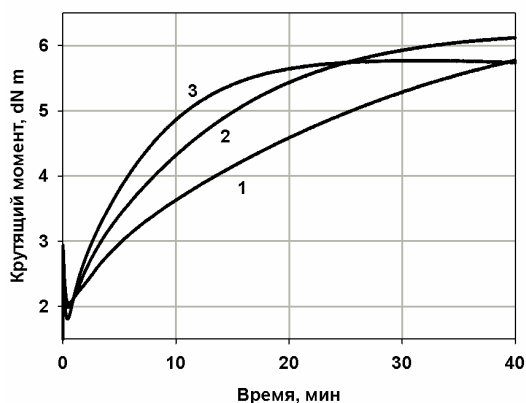


Рисунок 1. Реометрические кривые. 1- 160 °С; 2 – 170 °С; 3 – 180°С.

По реометрическим кривым видно, что при температурах 160 и 170 °С трудно определить оптимальное время вулканизации, так как крутящий момент постоянно возрастает. В таблице приведено оптимальное время вулканизации, которое рассчитано с учетом максимального крутящего момента, полученного за время опыта. С увеличением температуры уменьшается значение минимального крутящего момента, что связано со снижением вязкости при повышении температуры. Так же с увеличением температуры уменьшается время начала вулканизации. Это может вызвать затруднения при изготовлении изделий методом литья под давлением и требует корректировки рецептуры.

1. Дик Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. - СПб: Научные основы и технологии 2010. - 620с.

## **XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**

### **Пластификатор для приготовления полимерно-битумных вяжущих**

**Лобова П.А., Дамбинова А.С.**

Студент

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, Химико-металлургический факультет, Иркутск, Россия

E-mail: [polina.lobova@gmail.com](mailto:polina.lobova@gmail.com)

Основной вид нефтяного вяжущего, успешно применяемого в дорожной отрасли любого государства мира при строительстве и ремонте дорожных покрытий, – это нефтяной дорожный битум, пластичный, способный без разрушения выдерживать воздействие низких температур и температурных перепадов, а также различных деформаций.

Для обеспечения максимально эффективной работы полимера в объеме битума и создания пространственной структурной сетки при минимальном содержании полимера в качестве одного из компонентов ПБВ принят пластификатор. [4]

Введение пластификатора при производстве ПБВ позволяет обеспечить требуемый температурный режим не выше 160°C, а также существенно повысить эффективность вводимого полимера, т.е. получить ПБВ с требуемым комплексом свойств минимум при 2% полимера.

Применение пластификатора позволяет существенно ускорить процесс приготовления ПБВ и существенно снизить стоимость ПБВ, уменьшить энергозатраты на его изготовление, а также легко обеспечить требуемую температуру хрупкости вплоть до минус 60°C. [1]

При приготовлении пластификатора для производства ПБВ вместо индустриального масла нами предлагается использовать легкий гудрон с установки ГК-3, НПЗ ОАО «АНХК», вследствие чего снижается вредное воздействие на экологическую систему Иркутской области и нашего региона. [3]

Таблица 1

Характеристика токсичности сырья и реагентов [2]

Наименование вещества	Класс опасности	ПДК в воздухе раб.зоны, мг/м <sup>3</sup>	Характер токсичности (воздействие на человека)	Основные средства защиты
Масло индустриальное	3	5	Пневмония, головные боли, хронич.бронхиты	Фильтрующие противогазы марки А с фильтром, респиратор «Астра-2»
Гудрон	3	3	Головная боль, сонливость, тошнота	Фильтрующие противогазы марки А с фильтром, респиратор «Астра-2»
Модификатор	3	5	Раздражение слизист.оболочек, увеличение щитовидн. железы, сосудист. гипотония	Фильтрующие противогазы марки А с фильтром, при высоких концентрациях – шланговые изолирующие противогазы с принудит. подачей воздуха ПШ-1, спецодежда.

### **Литература**

Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС/ Л.М.Гохман // Учебное пособие. – М.: ЗАО «ЭКОИНФОРМ», 2004.

**Диссипативные процессы в наполненных полимерных системах**

**в области слабых электрических полей.**

*Ляшук Т.Г.*

*Преподаватель*

*Ровенский государственный гуманитарный университет,  
физико - технологический факультет, Ровно, Украина*

E-mail: nightquesttg@rambler.ru

дной из основных задач физики диэлектриков является исследование электрофизических свойств полимерных материалов. При этом, особый интерес вызывает изучение процессов рассеяния энергии в гетерогенных полимерных системах (ГПС).

В частности, представлены результаты исследований таких процессов в ГПС наполненных на основе гибкоцепных полимеров (ПВХ, ПС, ПММА), содержащие дисперсные порошки металлов. Наночастицы металла вводили в дисперсную фазу полимера с помощью электрического взрыва проводника, который предварительно подключали на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 кВ. Средний размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в полимере вариировали в диапазоне (0 ÷ 0.1) об%. Установлено зависимость размера частиц от линейных размеров проводника, напряжения взрыва, типа среды получения наночастиц. Исследованные образцы металло-нанокмполитов получали в  $T - p$  режиме, который обеспечивал монолитность материала.

Измерение электрической проводимости  $\sigma$  ГПС проводили методом вольт – амперной характеристики с использованием усилителя постоянного тока (О5 – 9) в температурном диапазоне (293 ÷ 373) К при скорости нагрева образца 3 К/мин. Измерения выполнены на образцах толщиной 150 мкм в области слабых электрических полей при  $E \leq 7 \cdot 10^5 \text{ В/м}$ . Образцы подвергали циклическому нагреванию-охлаждению.

Интегрирование функций  $\sigma = f(E^2) \Big|_{\varphi}$  при  $T = const$  показало, что по мере увеличения содержания нанонаполнителя в полимере, удельные потери энергии ГПС под воздействием электрического поля увеличиваются.

Температурная зависимость логарифма электропроводности ГПС показала наличие эффекта гистерезиса, что проявляется в разности площадей графиков функций

$\ln \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right) \Big|_{\varphi}$ . Так, для образца содержащего  $\varphi = 0,08\%$  металла наблюдается ярко

выраженное максимальное значение диссипации энергии. Повторное циклическое нагревание-охлаждение исследуемых образцов приводит к постепенному уменьшению величины диссипативных потерь, что характерно для систем с более равновесной структурой.

Следует отметить, что процессы как первого так и второго охлаждения исследуемых образцов протекают по одному и тому же механизму, обусловленному локально-сегментальной подвижностью структурных элементов ГПС.

Объяснение полученных экспериментальных результатов проведено с использованием теории локальной и сегментальной подвижностей диполей в слабых электрических полях. Получены выводы о возможном использовании исследуемых материалов.

**Химическая модификация отходов полипропилена**

**Марышев Антон Юрьевич**

*Аспирант*

**Марышева Мария Александровна**

*Аспирант*

*Волгоградский государственный технический университет*

*Химико-технологический факультет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [mechanic327@rambler.ru](mailto:mechanic327@rambler.ru)*

С каждым годом проблема переработки полимерных отходов становится все более актуальной и связано это с ростом объемов производства полимерных изделий. Между тем, вторичная переработка полипропилена позволяет получить качественный материал, поскольку полимеры обладают отличной способностью сохранять свои свойства после переработки. Однако, наряду с хорошими физико- механическими показателями, стойкостью к действию агрессивных сред, высокой влагоотталкивающей способностью; отходы полипропилена обладают высокой температурой плавления, и не содержат полярных функциональных групп, что ограничивает возможности его применения в качестве добавки в композиционные материалы по причине плохой совместимости с ингредиентами композиций.

Поэтому, нами была проведена модификация отходов полипропилена окислением в среде ароматических углеводов кислородом воздуха. Полученный окисленный полипропилен имеет, в сравнении с исходным, пониженную температуру плавления и молекулярную массу [1,2], а также исследования ИК- спектроскопии свидетельствуют о появлении полярных функциональных групп в областях  $3360-3720\text{ см}^{-1}$  – гидроксильные и  $1670-1725\text{ см}^{-1}$  – карбонильные и карбоксильные [1,2,3].

Полученные окисленные отходы полипропилена могут быть использованы в качестве активной добавки в композиционные материалы различного назначения: кровельные, битумно- вяжущие, полимерные материалы для покрытий спортивных площадок, антикоррозионные составы и др. Добавка окисленных отходов полипропилена в эти материалы позволяет улучшить их физико- механические свойства и продлить срок службы.

### **Литература**

1. Патент РФ 2441026 МПК C08F8/06, C08F210/06, опубл. 27.01.2012. Рахимов А.И., Марышев А.Ю., Рахимова Н.А., Марышева М.А. Способ получения окисленного изотактического полипропилена.
2. Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах / А.И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ.- Волгоград, 2011.- №2.- с. 92-94.
3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии.-М.: Высшая школа.- 1971.- с.263.

**Синтез фуллерен(C<sub>60</sub>)содержащих виниловых полимеров  
и изучение их поведения в растворах\***

*Медведева Н.А.<sup>1</sup>, Юмагулова Р.Х.<sup>2</sup>, Колесов С.В.<sup>2</sup>*

*Аспирант*

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

*E-mail: jmagulova@anrb.ru*

Разработка приемов регулирования характеристик фуллеренсодержащих макромолекул и исследование структурных изменений в этих системах является ключевым направлением в области создания функциональных полимерных материалов, которое, как ожидается, будет расти путем объединения с концепциями и методами супрамолекулярной химии. Изучение процессов ассоциации фуллеренсодержащих макромолекул в растворе, как предыстории формирования фуллереновых кластеров в твердых полимерах, создает предпосылки для достижения специфических функций доступных фуллеренсодержащих полимеров [1].

Прямое взаимодействие полимеров, особенно, коммерчески доступных, с фуллереном, может быть наиболее приемлемым путём его введения в макроцепь. Для исследования возможности фуллерелирования готовых полимеров выбрали полистирол, полиметилметакрилат, сополимеры стирола с диаллилизофталатом. Реакцию фуллерена с полимерами проводили в толуоле в присутствии радикального инициатора – пероксида бензоила при 60°C [2]. Полученные полимерные продукты содержат 0.86÷4.39 мас% C<sub>60</sub>. Можно полагать, что при нагревании реакционной смеси, содержащей полимер и C<sub>60</sub>, в присутствии инициатора функционализация полимерных цепей может происходить за счет присоединения фуллерена к макрорадикалу и/или в результате рекомбинации фуллеренильных и макрорадикалов. Учитывая высокую реакционную способность C<sub>60</sub> по отношению к свободным радикалам, прежде всего к иницирующим, более вероятным представляется второй маршрут. С увеличением концентрации C<sub>60</sub> в реакционной смеси закономерно растет содержание связанного фуллерена в продуктах функционализации без изменения  $M_w$  и  $M_n$  исходных полимеров; доля фуллерелированных макромолекул в получаемых образцах значительно выше, чем в образцах получаемых радикальной полимеризацией мономерной смеси в присутствии C<sub>60</sub>. В результате ассоциации фуллерелированные полимеры выпадают в осадок, т.к. по отношению к растворителю (хлороформ) являются амфифильными полимерами, что сопровождается, вероятно, образованием сферических мицелл с C<sub>60</sub> в качестве ядра и макроцепями в качестве ответвлений.

Предлагаемый подход синтеза фуллеренсодержащих полимеров отличается высокой эффективностью включения фуллерена C<sub>60</sub> в макромолекулярные цепи и отсутствием ингибирующего влияния на реакцию радикальной полимеризации. В данных продуктах содержание фуллерена на порядок выше, чем в образцах, полученных при введении C<sub>60</sub> в исходную мономерную смесь. Хотя при фуллерелировании полимеров их молекулярно-массовые характеристики не изменяются, тем не менее, регулируя свойства исходных полимеров, можно получать фуллеренсодержащие полимеры, которые склонны к формированию надмолекулярных структур.

### **Литература**

1. Cravino A., Sariciftci N.S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1931.
2. Медведева Н.А., Юмагулова Р.Х., Ионова И.А., Кузнецов С.И., Колесов С.В. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 825.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 02.740.11.0648).

**Кинетика окислительной фотодегradации полупроводниковых полимеров**

**Мелешко Марина Сергеевна**

*Студентка*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mel.mar@mail.ru*

Разработка и исследование полупроводниковых (сопряженных) полимеров и материалов на их основе – развивающаяся область науки на стыке физики конденсированных сред и химии высокомолекулярных соединений. Среди достижений в этой области светодиоды с органической излучающей средой, фотоэлементы и оптоэлектронные устройства.

В качестве недостатка полимерных материалов можно отметить их низкую стабильность в условиях окружающей среды под действием света. Одним из основных процессов, приводящих к разрушению сопряженных полимеров, является деградация, связанная с фотоокислением. Предполагается, что механизм фотоокисления связан с передачей энергии триплетного экситона от возбужденного полимера молекуле кислорода, что приводит к генерации высокореакционного синглетного кислорода.[1]

В данной работе исследовалась кинетика процесса фотодегradации полимеров в условиях естественной атмосферы под действием лазерного излучения. С помощью метода лазерного обесцвечивания [2] экспериментально было получено сечение фотодегradации (вероятность того, что падающий фотон вызовет деградацию) для различных полимерных материалов, активно исследуемых для применения в органических фотоэлементах.

В работе исследовались два полимера.

1) полимер МЕН-PPV поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен], обладающий сильной полосой электродипольного поглощения в видимой области спектра и который может обеспечивать достаточно эффективный транспорт зарядов по сопряженной цепи полимера.

2) узкозонный полимер PEDOS-C12 поли(3,4-этилендиокиселенофен), который по своим электронным свойствам наилучшим образом подходит для полимер-фуллерен композитов, на основе которых изготавливаются органические фотоэлементы.

Было получено, что узкозонный полимер PEDOS-C12 имеет вероятность фотодегradации на три порядка меньше, чем полимер МЕН-PPV.

Обсуждается наиболее вероятные механизмы фотоокисления. Так, после поглощения фотона полимер может перейти в долгоживущее триплетное состояние. Если он в него переходит, то полимер может передать возбуждение триплетному кислороду. Кислород перейдет в первое синглетное возбужденное состояние, обладающее высокой реакционной способностью. Кислород в синглетном состоянии с высокой вероятностью вызывает окисление полимера, т.е. его деградацию. Обсуждается связь скорости деградации с электронной структурой сопряженных полимеров.

### **Литература**

1. Ma, L.C., et al., Photooxidative Degradation Mechanism of Model Compounds of Poly(P Phenylenevinylenes) [Ppvs]. Chemical Physics, 2002. 285(1): p. 85-94.
2. Озимова А. Е., Бруевич В. В., Парашук Д. Ю. Измерение кинетики фотообесцвечивания пленок полупроводниковых полимеров методом "возбуждение — зондирование". Квантовая Электроника, v.41, №12, 1069-1072 (2011).



**Разработка специальной марки полипропилена – статистического сополимера пропилена с этиленом для биаксиально-ориентированной пленки**

***Мубаракшин Ринат Ранилович***

*Младший научный сотрудник*

*ООО «НИОСТ», Томск, Россия*

*E-mail: mrr@niost.ru*

В настоящее время биаксиально-ориентированная плёнка (БОПП-пленка) завоёвывает все большее число покупателей [1]. Это во многом обусловлено особыми качествами материала, которые придает ему технология двуосного ориентирования: прочность, эластичность, барьерные свойства по отношению к воде и газам, высокая прозрачность и блеск, отсутствие оптических искажений, стойкость к многократным перегибам.

В настоящее время потребление БОПП-пленки в РФ составляет более 130 тыс. т/год и продолжает стабильно расти [1,2]. Полипропилен для БОПП-пленок производится с использованием современных газофазных процессов и технологий на основе полимеризации пропилена в массе. Несмотря на реализацию этих процессов и в нашей стране, отмечается растущий дефицит отечественного сырья для БОПП-пленок, который покрывается за счет импорта [2]. Увеличение выпуска полипропилена для БОПП-пленок возможно при условии создания новых мощностей или переориентации марочного ассортимента существующих, включая производство новых суспензионных марок, которые на сегодняшний день не выпускаются.

Проведенный анализ имеющихся на рынке специальных марок полипропилена для БОПП-пленки отечественных и зарубежных производителей показал, что в качестве таковых используются как широкомодалые гомополимеры пропилена, так и его статистические сополимеры с этиленом. Наличие небольшого количества этиленовых звеньев в структуре полимерных цепей снижает степень кристалличности полимера в сравнении с гомополипропиленом, что наряду с широким ММР, способствует лучшей перерабатываемости при сохранении оптимальных физико-механических свойств.

В ходе отработки режимов сополимеризации пропилена с этиленом на титан-магниевом катализаторе в среде углеводородного растворителя были определены оптимальные условия их получения, а именно мольные соотношения компонентов каталитической системы, температура синтеза, концентрация водорода в газовой фазе и количественный состав сомономерной смеси. Исследованы структурные, реологические и физико-механические характеристики полученных сополимеров, которые полностью соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к специальным маркам полипропилена для внутреннего слоя БОПП-пленок.

В 2011г. на Производстве полипропилена ООО «Томскнефтехим» состоялись опытно-промышленные выпуски специальной марки. В ходе апробации материала на предприятиях компании ООО «Биакспен» были выпущены различные типы БОПП-пленок, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к их качеству. При этом отмечено, что в процессе переработки наблюдалось снижение энергонагрузок на динамическое оборудование, что потенциально позволяет получать БОПП-пленку при более высоких скоростях переработки.

#### **Литература**

1. [www.biaxplen.ru](http://www.biaxplen.ru) (ООО «Биакспен»)
2. [www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru) (аналитический портал химической промышленности)

**АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА  
ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ**

**Мурзагильдина А.С., Туктарова И.Ф.**

*Аспирант, студент*

*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: anzhela\_murzagil@mail.ru*

Пленки на основе хитозана (ХТЗ) крайне перспективны для использования в биомедицинских целях в качестве защитных раневых покрытий для лечения хирургических, ожоговых и вялотекущих ран. С формальной точки зрения такие пленочные покрытия получаются очень просто – методом полива растворов ХТЗ в разбавленных минеральных (соляная, азотная) или органических (муравьиная, уксусная) кислотах. Однако, такие пленки, в так называемой солевой форме, легко растворяются в воде, а на раневой поверхности, быстро разлагаются под действием ферментов. Время выделения антибактериального препарата, помещенного в такую хорошо растворимую пленку, определяется временем растворения этой пленки на ране, что не позволяет вести речь о пролонгированной терапии. Перевод ХТЗ в водонерастворимую форму позволяет решить эту проблему. Нами была изучена система на основе ХТЗ, с включенным антибиотиком цефалоспоринового ряда – цефазолином (ЦФЗ). Пленки были получены в двух формах – водорастворимой ( в виде ацетата ХТЗ) и водонерастворимой (в виде сульфата ХТЗ). Как видно из данных таблицы, выход антибиотиков из нерастворимых в воде пленок на порядок меньше, чем из пленок с этим же антибиотиком, но при условии растворимости полимерной матрицы. При этом, обращает на себя внимание факт, что скорость выхода антибиотика из пленки коррелирует именно с растворимостью пленки в воде, а не с какими либо другими показателями. Например, с ацетатом ХТЗ антибиотик ЦФЗ связывается и прочнее ( $K_{уст}=1,1 \cdot 10^5$ ) и в большем количестве (содержание антибиотика комплексно связанного с хитозановой матрицей 4,2 % масс). Если же перевести ХТЗ в нерастворимую форму (путем добавления сульфата натрия), то и константа устойчивости комплекса уменьшается на порядок ( $1,6 \cdot 10^4$ ) и антибиотик практически в комплекс с ХТЗ не связывается. Между тем, выход ЦФЗ из нерастворимой в воде пленки происходит в 25 раз медленнее, чем из водорастворимой пленки. Таким образом, регулируя растворимость полимерной матрицы, можно добиться существенного пролонгирования выхода лекарственного препарата из пленок.

Таблица

Влияние условий получения пленок хитозана на некоторые физико-химические характеристики

Состав пленки	Растворимость в воде, %	Выход, % масс. в час	$K_{уст}$ , л/моль	Количество антибиотика входящего в комплекс, % масс.
ацетат хитозана–ЦФЗ	+	100,0	$1,1 \cdot 10^5$	10,2
сульфат хитозана - ЦФЗ	-	4,0	$1,6 \cdot 10^4$	1,1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и республики Башкортостан (грант р\_поволжье\_a № 11-03-97016)

**Полифункциональные полимерные композиты  
с нанодисперсным полиэтиленом в качестве связующего**

*Назарова А.Ю.<sup>1</sup>, Хайруллина А.И.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>студент 3 курса, <sup>2</sup>студент 2 курса*

*ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,*

*химический факультет, г. Уфа, Россия*

*e-mail: ales.nazarowa@mail.ru*

При решении задач охраны окружающей среды, в медицине, в процессах очистки и осушки углеводородных газов незаменимыми являются эффективные сорбенты, в том числе и полимерные нанокompозиты, полученные на основе доступного сырья. Для получения удобных в применении полифункциональных сорбентов предложены формованные полимерные композиты на основе нанодисперсного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с размерами частиц 80-150 нм и функционализирующих добавок (порошков гидратцеллюлозы (ГЦЗ) (размеры частиц 5-50 мкм), активированного угля (АУ), нанокристалла углерода (НУ) (удельная поверхность 200 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 30 – 50 нм) и целлюлозы (ЦЗ) (размеры частиц менее 110 мкм).

Использование порошков функциональных материалов с размерами частиц нанометрового уровня при создании композитов очень перспективно, т. к., во-первых, высокая дисперсность частиц позволяют обеспечить их равномерное распределение в матрице, за счет чего можно достичь улучшенные физико-механические свойства, во-вторых, высокая степень гомогенизации смеси облегчает процесс их переработки, в-третьих, комбинируя объемное содержание компонентов, можно создавать композиции с необходимыми магнитными, сорбционными, и другими специальными свойствами.

Выбор ПЭНП в качестве связующего обусловлен тем, что он имеет невысокую температуру размягчения, позволяющую проводить формование заготовок при низких температурах. Также, полиэтилен – инертный материал, устойчивый в биологических средах. Результаты измерения коэффициента водопоглощения и статической ёмкости нанодисперсного порошка ПЭНП по парам гептана равны 12% и 0,26 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Следовательно, поверхностные свойства порошкового ПЭНП более развиты, чем у других материалов на основе полиэтилена.

Порошки ПЭНП, ЦЗ получены высокотемпературным сдвиговым измельчением (ВТСИ). Порошок ГЦЗ получен размолотом гидратцеллюлозного волокна на мельнице «Herzog HSM-SG» в течение 10 с. Смеси формовали в виде таблеток термобарическим прессованием при температуре 120 °С и давлении 127 кПа.

Формованная механическая смесь ПЭНП/ГЦЗ/АУ состава 20/60/20 % мас., ПЭНП/ГЦЗ состава 20/80 % мас. и ПЭНП/АУ/НУ/ЦЗ состава 20/25/25/30 % масс. обладают сорбционной ёмкостью по парам бензола, равной 0,46 см<sup>3</sup>/г, 0,54 см<sup>3</sup>/г и 0,59 см<sup>3</sup>/г соответственно, что существенно превышает ёмкость активированного угля (таблица 1). Статическая ёмкость этих же сорбентов по парам гептана значительно уступает ёмкости активированного угля, вероятно, это связано с низкой поляризуемостью молекул низкомолекулярных алканов. Следовательно, исследованные композиты селективно поглощают бензол и могут использоваться для разделения и очистки смесей углеводородов.

Максимальной белковосвязывающей активностью после сорбции в течение 24 ч обладают сорбенты ПЭ/ГЦЗ состава 20/80 и ПЭ/АУ/ЦЗ состава 20/60/20, понижающие концентрацию альбумина в модельном растворе соответственно на 46 и 26 %.

Таким образом, использование нанодисперсного ПЭНП в качестве связующего позволило получить формованные композиционные материалы с приемлемыми сорбционными свойствами. Данные о белковосвязывающей активности позволяют рекомендовать полученные образцы для использования в качестве энтеросорбентов и для очистки сточных вод от токсикантов белковой природы.

**Азиниловые производные цимантрена  
в радикальной полимеризации метилметакрилата**

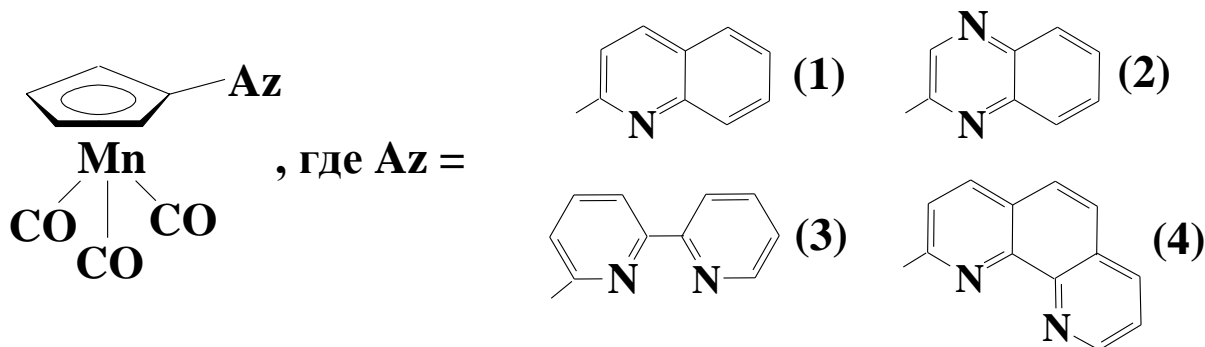
**Назарова С.В.**

*аспирант*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, Россия*

*E-mail: shihoto@mail.ru*

Изучена радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная пероксидом бензоила (ПБ) или азодиизобутиронитрилом (АИБН), в присутствии азиниловых производных цимантрена **1-4** при 60°C.



Обнаружено, что введение азиниловых производных цимантрена **1-4** в полимеризацию ММА в эквивалентном отношении к пероксидному инициатору приводит к небольшому увеличению общей скорости процесса. По степени влияния на скорость полимеризации ММА, инициированной ПБ, исследованные азинилцимантрены располагаются в следующий ряд: **4 > 1 > 3 > 2**. Использование азинилцимантронов в сочетании с азо-инициатором практически не влияет на кинетические параметры полимеризации ММА. Варьирование концентрации азинилцимантронов **1-4** в пределах от 0.5 до 3.0 ммоль/л показало, что общая скорость процесса не зависит от содержания азинилового производного. Молекулярные массы полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии азинилцимантронов **1-4**, увеличиваются с ростом конверсии, коэффициенты полидисперсности на глубоких степенях превращения мономера достигают 2.8. Применение азинилцимантронов позволяет существенно влиять на микроструктуру синтезируемых полимеров – в зависимости от условий процесса содержание синдиотактических последовательностей в макроцепи возрастает на 10-15% по сравнению с контрольными образцами. При этом наибольшее увеличение стереорегулярности при использовании азиниловых производных цимантрена наблюдалось для полиметилметакрилата, полученного на основе азо-инициатора.

*Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Р.М. Исламовой за помощь при выполнении работы и написании тезиса доклада.*

**Стадии инициирования и роста цепи полимеризации метилметакрилата в присутствии металлоценов**

***Насибуллин Ильнур Ильгизярович***

*Аспирант*

*Российская академия наук Уфимский научный центр Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии, Уфа, Россия*

*E-mail: gip@anrb.ru*

Рассмотрены особенности стадии инициирования полимеризации метилметакрилата в присутствии систем пероксид бензоила – металлоцен ( $\text{Cr}_2\text{Fe}$ ,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$ ,  $(\text{AcC}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  и  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ ). На основании полученных экспериментально значений скорости инициирования, начальных скоростей реакции полимеризации в присутствии данных инициирующих систем и при варьировании условий проведения полимеризации, скоростей распада пероксида бензоила в присутствии металлоценов и проведенных квантово-химических расчетов установлено, что распад пероксида бензоила в присутствии металлоценов протекает через стадию формирования его комплекса с металлоценом. Каталитическое влияние металлоценов на стадию инициирования полимеризации ММА сводится к возможности формирования комплекса металлоцен – ПБ и его распада с образованием первичных радикалов, что является особенностью инициирования полимеризации метилметакрилата в присутствии систем пероксид бензоила – металлоцен. Ускорение процесса полимеризации в присутствии металлоценов происходит в результате радикального распада комплекса при участии молекул мономера. Вероятность образования и распада комплекса зависит от природы используемого металлоцена и условий проведения полимеризации. Наиболее эффективно катализируют распад пероксида бензоила ферроцен и ацетилферроцен, что обусловлено небольшим положительным тепловым эффектом образования соответствующих комплексов и, напротив, высокой экзотермичностью реакции их распада. При использовании титаноцендихлорида и цирконоцендихлорида образование комплекса с инициатором требует значительных энергетических затрат, поэтому их влияние на распад пероксида невелико.

Показано влияние природы металлоцена на стадию роста цепи, которое объясняется формированием комплексных центров между металлоценом и мономером. С помощью квантово-химических расчетов предложен путь их формирования и строение. Энергетические затраты на формирование комплексных активных центров невелики. Поскольку эти реакции всё же эндотермичны, можно заключить, что основная часть элементарных актов роста цепи происходит на свободных радикалах, а некоторая их часть взаимодействует с металлоценом ( $\text{Fc}$ ,  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ ) и переходит в комплексные центры полимеризации. Повышение температуры полимеризации в определенных пределах закономерно приводит к увеличению вероятности формирования комплексных центров роста цепи. В результате при определенных условиях и в зависимости от природы металлоцена формируются комплексные центры, не способные участвовать в реакции квадратичного ограничения цепи, что приводит к сглаживанию гель-эффекта и протеканию полимеризации в контролируемом режиме.

**Исследование светочувствительности комплексов поливинилпирролидон-ион металла**

*Невидомская Наталия Юрьевна, Шекета Мария Леонтьевна*

*Магистр*

*Доцент, к.х.н.*

*Национальный университет „Львівська політехніка”, Институт химии и химических технологий, Львов, Украина*

*E-mail: mariya.sheketa@yandex.ru*

Изучение фотополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЕМА) в блоке на матрице поливинилпирролидона (ПВП) с использованием солей некоторых переходных металлов показали высокую реакционную способность композиций, содержащих соли Co(II), Fe (III), Fe (II), Cu (I) [1]. В этой связи для указанных систем проведены исследования комплексообразования и установлено его влияние на кинетику фотоотверждения исследуемых композиций [2]. Полученные результаты дали возможность предположить, что эффективность влияния комплекса ПВП- $Me^{n+}$  на фотополимеризацию ГЕМА может определяться его спектральной чувствительностью, и прежде всего, в ультрафиолетовой(УФ) области.

В работе представлены результаты спектроскопических исследований комплексов поливинилпирролидон-ион металла. Спектры поглощения комплексов ПВП- $Me^{n+}$  в водных растворах изучали методом фотоколориметрии при содержании ПВП 0,5% мас. и соли металла – 0,01-0,03% мас.

Установлено, что для комплексов ПВП с ионами металлов различной природы, а именно  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{+}$ , при их одинаковом содержании (0,02% мас.) максимум поглощения лежит в области 315 нм. При этом интенсивность поглощения данной длины волны для комплексов ПВП-  $Fe^{2+}$  и ПВП-  $Cu^{+}$  намного меньше, а при переходе в длинноволновую область ультрафиолета становится совсем слабой.

Наиболее широкой (315-370 нм) и наиболее интенсивной (50-84%) оказалась область поглощения комплекса ПВП-  $Fe^{3+}$ , активность которого в фотополимеризации ГЕМА была наивысшей [1]. Очевидно, для катиона  $Fe^{3+}$ , который способен фотовосстанавливаться путем переноса электрона (230нм), комплексообразование с ПВП вызывает смещение поглощения в длинноволновую ультрафиолетовую область света при высокой интенсивности поглощения.

Комплекс ПВП-  $Co^{2+}$  проявляет слабое поглощение в области длины волны 340 нм.

Изучение влияние количества ионов металлов в комплексе с ПВП на их фоточувствительность показало для систем ПВП-  $Fe^{3+}$ , ПВП-  $Fe^{2+}$  и ПВП-  $Cu^{+}$  значительно более сильное поглощение, в сравнении с чистым ПВП, как в УФ-, так и в видимой области спектра. Установлено, что влияние количества иона металла различной природы на светочувствительность комплексов проявляется по-разному.

Таким образом, изученная светочувствительность комплексов поливинилпирролидон-ион металла позволяет направленно использовать их для инициирования фотополимеризации (мет)акрилатов с целью получения полимеров, в частности, биомедицинского назначения, с необходимыми степенью конверсии, толщиной и физико-механическими свойствами.

Литература

Шекета М.Л., Кузь Н.І. Кінетика фотополімеризації (мет)акрилатів на полівінілпіролідоні в присутності солей перехідних металів і фізико-механічні властивості одержаних фотополімерів // Вісник НУ “ЛП” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: Вид-во НУ “ЛП”. – 2010. - № 667. С. 412-417.

Шекета М.Л., Сенюра О.І. Комплексоутворення в композиціях 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів та його вплив на фотоактивність даних систем. // Вісник НУ “ЛП” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: Вид-во НУ “ЛП”. – 2011. - № 700, С. 429-434 .

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

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: nesterova.e.a@yandex.ru*

Развитие альтернативной энергетики вызывает резкий спрос на новые материалы с высокой протонной проводимостью в среднетемпературном диапазоне (120-200°C), которые используются в различных топливных элементах. Наиболее перспективным направлением развития исследований в этом направлении представляется использование композиционных материалов на основе непроводящей полимерной матрицы, которая обеспечивает механическую прочность мембраны, с введенным протонпроводящим веществом.

В настоящей работе в качестве матриц использовали различные пористые мембраны на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изотактического полипропилена (ПП), отличающиеся размером пор, а именно, нетканый ПП материал (диаметр пор 1-30 мкм), нанопористая пленка ПЭВП, полученная по механизму крейзинга (диаметр пор 3-9 нм), и микропористая пленка ПЭВП со структурой жесткого эластика (диаметр пор 200 нм). В качестве высокотемпературного протонпроводящего компонента использовали ортофосфорную кислоту, которая характеризуется высокой проводимостью в данном температурном диапазоне. Для увеличения совместимости гидрофобной полиолефиновой матрицы и кислоты, а также для улучшения механической стабильности полимера в систему вводили третий компонент – диоксид кремния, который синтезировали непосредственно в порах полимера из жидкого прекурсора – сверхразветвленного полиэтоксисилоксана – путем гидролитической конденсации. Образующийся SiO<sub>2</sub> формировал в объеме композита трехмерный гидрофильный каркас, обеспечивающий стабильность системы взаимопроникающих сквозных каналов пористой полимерной матрицы. Содержание H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в полученных трехкомпонентных композиционных материалах составило 15-35 мас. %.

Гибридные протонпроводящие мембраны были протестированы в воздушно-водородной топливной ячейке при температурах 120-160°C. Оказалось, что производительность ячейки увеличивалась с ростом температуры и продолжительности эксперимента, что, возможно, связано с увеличением диаметра каналов проводимости и их доступности в процессе нагрева при повышенном давлении. Наибольшая удельная электропроводность мембран составила 0.033 См/см, наилучшая производительность - 0.5 В при 0.4 А/см<sup>2</sup>, что сопоставимо с данными, полученными ранее для систем на основе полибензимидазола, допированного H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Таким образом, новый тип гибридных мембран сочетает в себе хорошие проводящие свойства и механическую стабильность, что дает основание рассматривать их как перспективные для использования в электрохимических источниках тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы", Госконтракт № 16.740.12.0728 (код 2011-1.2.1-212-022-001) и Ведущей научной школы (НШ-324.2012.3).

**Синтез устойчивых гидрозолей наночастиц CdSe**

**Никитишин Е.Ю.**

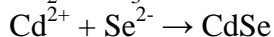
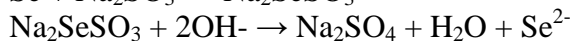
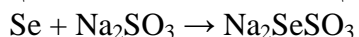
Младший научный сотрудник, к.т.н.

Национальный университет Львовская политехника, Институт химии и химических технологий, Львов, Украина  
nikitishin@polynet.lviv.ua

Полупроводниковые наночастицы (ПН) привлекают все большее внимание из-за возможности регулировать их оптические свойства, обусловленные квантово-размерным эффектом. Разработка простых и доступных методов синтеза, которые позволяют получать наночастицы с контролируемым размером и узким распределением по размерам является важной задачей современной науки. Золь-гель методы синтеза наночастиц в условиях ограничения роста кристаллов представляют особый интерес.

Наши предыдущие исследования показали, что гетерофункциональные реакционноспособные сополимеры (включая полипероксиды) могут служить диспергаторами, стабилизаторами дисперсии, а также активными адсорбатами с высоким сродством к разнообразным поверхностям. Эти возможности были использованы для их иммобилизации на границе раздела фаз различных дисперсных систем с целью формирования инкапсулирующих полимерных оболочек с необходимыми параметрами.

Настоящая работа посвящена разработке нового подхода к получению наночастиц CdSe путем их гомогенной нуклеации из раствора соли в присутствии поверхностно-активных пероксидсодержащих сополимеров (ПС). Пероксидные сополимеры - это продукты сополимеризации перекиси мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ина с другими функциональными мономерами (например, малеиновым ангидридом, акриловой или метакриловой кислотой). Особенностью разработанного метода является использование мицеллоподобных структур ПС в растворах как экзо-шаблонов для синтеза наночастиц. Процесс синтеза наночастиц CdSe происходит по реакции:



Последняя реакция осуществляется в растворе поверхностно-активных ПС и приводит к образованию стабильного гидрозоля наночастиц CdSe. УФ-спектры показали в полученных гидрозолях пики, адсорбции с максимумами в диапазоне 512÷616 нм в зависимости от природы ПС и отношение [CdSe]:[ПС]; что соответствует размеру наночастиц CdSe 2,8÷5.0 нм. Как ожидалось, увеличение концентрации ПК приводит к уменьшению размера полученных наночастиц. Образцы осажденных наночастиц были изучены методами рентгеноструктурного анализа и атомно-флуоресцентной спектроскопии. Рентгеновский дифракционный анализ подтверждает состав полученных наночастиц CdSe. Размер наночастиц CdSe, определенный с использованием уравнения Шеррера составляет 4.1÷6.5 нм. Результаты, полученные с помощью атомно-флуоресцентной спектроскопии свидетельствуют, что в большинстве случаев соотношение [Cd]:[Se] несколько выше стехиометрического для этого соединения. С нашей точки зрения, этот факт может быть объяснен кристаллической структурой поверхностного слоя наночастиц, обогащенного ионами кадмия, которые координированы с карбоксильными группами кольца ПС.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать стабильные гидрозоли наночастиц CdSe с функционализированными пероксидными оболочками, а также контролировать размер синтезированных наночастиц, варьируя природу и концентрацию функциональных сополимеров.



**Влияние природы сомономеров на термические свойства сополимеров на основе акрилонитрила**

**Николаев А.Ю.**

*Аспирант*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия*

*E-mail: alex\_nic@bk.ru*

Развитие техники и технологии немыслимо без применения углеродного волокна и материалов на его основе. Одним из главных требований, предъявляемых к прекурсорам для производства углеродных волокон, является эффективный, с точки зрения технологии и экономики, перевод прекурсора в углеродное волокно, а также обеспечение максимального содержания углерода в волокне в совокупности с его высокими прочностными характеристиками. Основным преимуществом ПАН-прекурсоров является наличие в углеродной цепи полимера нитрильных групп, которые равномерно размещены по цепи, обеспечивая на первой стадии получения углеродных волокон (реакция окисления) образование циклических структур. Реакция циклизации является наиболее значимой в процессе получения углеродного волокна с наилучшими прочностными и механическими свойствами из ПАН-прекурсоров. При этом для достижения лучших прочностных характеристик углеродного волокна необходимо, чтобы реакция циклизации начиналась при как можно более низких температурах, а выделение тепла было бы минимальным.

В настоящее время для производства углеродного волокна используют прекурсоры на основе сополимера нитрила акриловой кислоты с метилакрилатом и итаконовой кислотой. Однако в России итаконовую кислоту не производят, и поэтому становится актуальным вопрос о её замене на другие мономеры.

Тройные сополимеры акрилонитрила получали методом осадительной полимеризации в воде при 50°C, в качестве инициатора использовали окислительно-восстановительную систему, состоящую из 70 % масс. персульфата аммония и 30 % масс. метабисульфита натрия. Полимеризацию проводили до конверсий, равных 85-90 %. Конечная система представляла собой суспензию агрегатов полимерных частиц в воде. В качестве третьего сомономера использовали итаконовую кислоту (ИК), акриловую кислоту (АК), N-метиллоакриламид (МАО), акриламид (АА), N-винилпирролидон (N-ВП) и 2-метил-5-винилпирдин (2-М-5-ВП).

Методом ДСК показано влияние наличия в структуре ПАН-прекурсоров сомономеров различной природы на снижение начальной температуры экзореакции. При этом на изменение начальной температуры экзореакции оказывает влияние не только природа сомономера, но и его количество; показано существенное снижение начальной температуры экзореакции и интенсивности тепловыделения сомономеров акрилонитрила по сравнению с гомополимером; определена эффективность влияния сомономеров акрилонитрила на термическое поведение сополимеров. По эффективности влияния на снижение начальной температуры экзореакций, мономеров можно расположить в следующем порядке:

ИК>2-М-5-ВП>АК>АА>МАО>N-ВП

**Проведение процесса деструкционной переработки полимерных  
стиролсодержащих отходов**

**Никулина Надежда Сергеевна**

*Старший научный сотрудник*

*Воронежская государственная лесотехническая академия,*

*г. Воронеж, Россия*

[noodl-on-sky@mail.ru](mailto:noodl-on-sky@mail.ru)

В последние годы все больше внимания уделяется проблеме переработке образующегося отходов и побочных продуктов в различных отраслях промышленности. Значительная доля их образуется на предприятиях химического и нефтехимического профиля. Увеличение количества образующихся и постоянно накапливающихся отходов и побочных продуктов неразрывно связано с интенсивным ростом промышленного потенциала, что создает реальную угрозу загрязнения окружающей среды.

Одним из перспективных методов переработки отслужившей свой срок полимерной продукции, а также, полимерных отложений, образующихся на оборудовании в процессе получения полимеров, является их переработка методом деструкции. Процесс окислительной деструкции полимеров приводит к образованию более низкомолекулярной продукции, содержащей функциональные группы карбонильные, карбоксильные, гидроксильные.

Деструкционные процессы очень важны и перспективны для переработки полимерных отходов промышленности синтетического каучука, для очистки оборудования от полимерных отложений (коагулюмов).

В работе изучена деструкция бутадиен-стирольных каучуков в присутствии каталитической системы, включающей инициатор свободнорадикального типа в сочетании с металлом переменной степени окисления.

В качестве веществ, распадающихся по радикальному механизму, использовали широко применяемые в промышленности синтетического каучука гидропероксиды изопропилбензола (ГИПЕРИЗ), пинана, а в качестве металлов переменной степени окисления - хлориды железа, кобальта и никеля.

Для исследования процесса деструкции проводили отбор полимерных отложений (коагулюмов) со стенок и мешалок реакторов и другого оборудования, используемого в реальных промышленных условиях при производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков. Данные коагулюмы или практически полностью не растворялись в углеводородных растворителях, или имели очень ограниченную растворимость.

Деструкцию полимерных отложений проводили следующим образом. В реактор загружали 10 г коагулюма и 130 г углеводородного растворителя, включали перемешивание и последовательно вводили 7,0 г 4,0 %-ного раствора соли металла переменной степени окисления в бутаноле-1 и гидропероксид. Процесс проводили в контакте с кислородом воздуха при температуре 50-100 °С в течение установленного времени. Ход процесса деструкции контролировали гравиметрически, по изменению сухого остатка в углеводородной фазе, по изменению характеристической вязкости и визуально.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальная концентрация гидропероксида составляет 0,6-6,0 % в пересчете на коагулюм при температуре 50-100 °С.

2. Полученные углеводородные растворы низкомолекулярных сополимеров могут найти широкое применение в производстве лакокрасочных материалов, мастик, герметиков, в полимербетонных и асфальтных композициях.

**Влияния перемешивающего устройства на процесс диспергирования  
люминофорсодержащих паст**

**Ощепкова Маргарита Владимировна**

*аспирант*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

*E-mail: Margaritamur@gmail.com*

Известно, что лакокрасочные композиции широко применяются для создания защитных, декоративных и защитно-декоративных покрытий на поверхности самых различных изделий, конструкций и сооружений. В ряде случаев они используются и для получения покрытий, обладающих специальными свойствами, к которым относятся например, светящиеся покрытия. Получают их на основе люминофорсодержащих композиций, которые фактически являются типичными полимерными наполненными материалами, в состав которых входит пигмент специального назначения – люминофор.

Люминофорсодержащие лакокрасочные материалы находят применение для получения светящихся покрытий, которые используются для обеспечения дополнительной безопасности людей на промышленных и гражданских объектах в чрезвычайных ситуациях; индикации ограничительных линий, разметки автомагистралей и наиболее важных регулирующих и исполнительных механизмов; а также как элементы дизайнерских решений.

Основным процессом получения наполненных лакокрасочных материалов является диспергирование. Известно, что эффективность диспергирования дисперсных паст зависит от ряда технологических параметров, например типа перемешивающего устройства, числа оборотов и т.п.

В промышленности в качестве перемешивающих устройств для переработки средневязких систем, в основном, используют дисковые мешалки, которые способны обеспечить высокие сдвиговые напряжения.

Дисковые мешалки могут создавать высокие окружные скорости при потреблении небольшой мощности. Энергия перемешивания передается жидкости в непосредственной близости от диска в результате трения диска о жидкость. Ввиду больших окружных скоростей вокруг диска возникают большие градиенты скоростей, что приводит к возникновению высоких напряжений сдвига. Дополнительный эффект сдвига может быть получен, если использовать несколько дисков, а так же при изменении их формы, например придания профиля фрезы.

Нами было установлено, что при диспергировании люминофорсодержащих паст вначале преимущественно происходит разрушение крупных агрегатов по слабым точечным контактам, а затем по более прочным – плоскостным, о чем свидетельствуют полученные значения констант скорости. Значение констант возрастает с увеличением числа оборотов, что свидетельствует об интенсификации процесса дезагрегации.

В результате работы установлено, что для проведения наиболее эффективного диспергирования люминофорсодержащих паст с целью получения агрегативно и седиментационно устойчивой композиции необходимы сравнительно мягкие условия (небольшие скорости сдвига), для этого хорошо подходят дисковые мешалки, причем размер получаемых частиц дисперсной фазы составляет около 50 мкм.

*Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований  
доц., к.х.н. Апановичу Н.А., проф., д.х.н. Цейтлину Г.М.*

**Электрохромные свойства поливиологена в присутствии полистирол  
сульфокислоты**

***Пичугов Роман Дмитриевич, Петров Михаил Михайлович***

*Студент, Аспирант*

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

*E-mail: pichugov@polly.phys.msu.ru, petrov@polly.phys.msu.ru*

Электрохромные вещества способны обратимо менять цвет под действием приложенного напряжения [1]. Такие электрооптические свойства объясняются протеканием окислительно-восстановительных реакций, приводящих к изменению электронных конфигураций молекул и их спектров поглощения. В настоящее время появляется много работ, связанных с электрохромными свойствами полимерного комплекса полиэтилендиокситиофена (PEDOT) и полистирол сульфокислоты (PSS). По многим характеристикам - времени переключения, оптической контрастности, эффективности окрашивания - PEDOT-PSS значительно превосходит другие электрохромные соединения [2,3]. Это связывают с образованием упорядоченных в пространстве межмолекулярных соединений и, как следствие, с облегченным электронным транспортом в проводящем полимере PEDOT [3]. Однако, подобно другим политиофенам, PEDOT/PSS быстро деградирует со временем, в чем заметно проигрывает другой группе электрохромных веществ – бипиридиновым солям или поливиологенам.

Целью работы было исследование электрохромных свойств поливиологена (PB) в присутствии PSS. Для этого из растворов с различными мольными соотношениями PB и PSS на поверхность ИТО-стекло методом центрифугирования наносились электрохромные пленки. На вольтамперограммах образцов из PB хорошо видны пики восстановления и окисления при -750 и -500 мВ соответственно. При этом по спектрофотометрическим данным пик восстановления соответствует окрашиванию пленок из прозрачно желтых в голубоватые, а пик окисления – обратному обесцвечиванию пленок. Времена переключения, измеренные с приложением к образцам ступенчатого напряжения, составили порядка 100 мс.

На вольтамперограммах образцов изготовленных из растворов PB/PSS с мольным соотношением 2:1 наблюдается появление новых редокс-пигов в области отрицательных напряжений. С увеличением скорости развертки при снятии циклических ВАХ наблюдается рост новых пиков по сравнению с пиками чистого PB. Это может говорить об образовании межмолекулярных соединений PB/PSS аналогичных PEDOT/PSS и также обладающих повышенной по сравнению с чистыми полимерами проводимостью. Электрооптические свойства PB и PB/PSS идентичны. Относительные изменения тока в редокс-пиках после прохождения 50 циклов работы на 10-20 % меньше для образцов из растворов PB/PSS, что говорит об улучшении стабильности. Таким образом, проведенное исследование показало, что добавка непроводящего полимера PSS оказывает влияние на электрохромные свойства тонких пленок поливиологена PB.

[1] Argun, A. A., Aubert, P.-H., Thompson, B. C., Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices // Chem. Mater. 2004, № 16. p. 4401-4412.

[2] Helmut, W. H., Wehrmann, R., Kirchmeyer S., Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-polyethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate)// Adv. Funct. mater. 2002, №12. p. 89-100.

[3] Kirchmeyer S., Reuter K, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)// J. Mater. Chem. 2005, № 15. p.2077–2088.

**Сравнительное изучение структуры и свойств карбоксиметилхитина, полученного в различных формах**

**Петросян А.С.**

*Младший научный сотрудник*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Ордена Трудового Красного Знамени*

*Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева*

*Российской Академии наук,*

*Москва, Россия*

*E-mail: [donochkina@ips.ac.ru](mailto:donochkina@ips.ac.ru)*

Хитин является одним из наиболее распространенных в природе полисахаридов. Известно, что хитин не растворяется в воде, кислотах и большинстве органических растворителей. Производное хитина – 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) растворяется в воде в широком интервале рН. Для КМХ характерны низкая токсичность, биodeградируемость и биосовместимость. На основе КМХ могут быть получены пленки, волокна и др. материалы. Благодаря такому уникальному сочетанию свойств КМХ нашел широкое применение в различных областях биологии и медицины. Для химической модификации КМХ, в частности для проведения полимераналогичных превращений, необходимо понимать особенности поведения макромолекул этого полиэлектролита при различных рН среды.

В данной работе были проведены исследования структуры и свойств КМХ, полученного в трех различных формах: поликислоты карбоксиметилхитина (КМХ-Н), полисоли карбоксиметилхитина (КМХ-Na) и смешенной, содержащей в макромолекуле в равном соотношении звенья цепи в кислой и солевой формах.

В ИК-спектрах КМХ-Н полосы поглощения с максимумом при 1733 и 1567  $\text{см}^{-1}$  подтвердили наличие С=О связи в карбоксильных группах и карбоксилат-ионах соответственно. В смешенной форме КМХ отмечено значительное снижение по интенсивности полосы поглощения при 1563  $\text{см}^{-1}$  (С=О в карбоксилат-ионе), тогда как в спектрах КМХ-Na полностью отсутствуют эти характерные полосы.

Сравнительные исследования с использованием ТГА показали, что гигроскопичность КМХ существенно зависит от формы, в которой находится полимер. Так, КМХ-Н при комнатных условиях сорбирует ~9% воды, в смешенной форме ~13% воды, а в солевой ~20%. Таким образом, наиболее гигроскопичной является полностью солевая форма КМХ. Из анализа полученных данных следует, что температура начала разложения для КМХ-Н равна 197°C, для смешенной формы - 221°C, а для солевой - 262°C. По-видимому, наличие свободных карбоксильных групп в КМХ-Н способствует протеканию таких реакций, как декарбоксилирование, образование ангидридных связей и т.д., сопровождающих термическое превращение полимера.

Анализ данных по исследованию механической прочности пленок КМХ показал, что индекс модуля упругости для пленок КМХ-Н был выше, чем для пленок КМХ-Na. Такое различие может быть обусловлено дополнительным образованием водородных связей в полимере, находящемся в форме КМХ-Н, по сравнению с КМХ-Na.

*Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность за постановку задачи и помощь в обсуждении полученных экспериментальных данных научному руководителю к.х.н. в.н.с. Александровой В.А.*

**Получение пленок полианилина на металлических подложках**

***Питык Анна Валерьевна***

*Студент*

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

*E-mail: anna.pityk@gmail.com*

Полианилин часто используют в качестве рабочего тела для создания различных электрохимических сенсоров. Известно, что в основном для этих целей используется полианилин в виде тонких пленок. Но полианилин – не плавкий полимер и практически нерастворим в органических растворителях, по этим причинам получение пленок наталкивается на ряд технологических трудностей. Поэтому целью настоящей работы была разработка способа нанесения пленок полианилина на электропроводную подложку.

В работе использовался полианилин, синтезированный по традиционной методике химической окислительной полимеризации [1]. Далее была приготовлена суспензия в толуоле. Учитывая, что молекулы полианилина несут положительный заряд, сосредоточенный на атомах азота, мы предположили, что под действием электрического поля эти молекулы могут перемещаться в сторону отрицательного электрода. Для подтверждения этого мы поместили алюминиевую подложку в электрическое поле напряженностью 250В/см. При этом через несколько минут на поверхности алюминиевой подложки образовалась равномерная пленка полианилина. Пленка имела хорошую адгезию к подложке, которая позволила использовать данное покрытие для создания сенсоров с фотометрическим считыванием информации для определения содержания  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  в воздухе. Сенсор имеет линейный отклик в диапазоне  $10^{-2} - 10^{-4}$  моль/л.

Морфология полученных пленок была исследована методом атомно-силовой и электронно-сканирующей микроскопии. Полученные пленки представляют собой равномерные поверхности без микротрещин.

Проведенные эксперименты позволяют рекомендовать данную методику для изготовления подобных сенсоров на основе не только полианилина, но и других электропроводных полимеров. Причем важной особенностью данного метода является отсутствие драгоценных металлов в качестве электропроводной подложки.

### **Литература**

1. Горелов И.П., Рясенский С.С. Полианилин: стандартизация методов синтеза и методов испытания продукта // Сб. научн. трудов «Физико-химия полимеров», Тверь, 2005.

*Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Участник Молодежного Научно-инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.»)*

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Реология магнитных гидрогелей на основе микрочастиц магнетита и цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества**

***Плетнева В.А.***

*аспирантка*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: pletneva@polly.phys.msu.ru*

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной среде в присутствии соли или со-ПАВ способны образовывать цилиндрические мицеллы длиной до нескольких микрон. При огромной длине и небольшом диаметре в несколько нанометров за счет тепловых колебаний молекул такие мицеллы обладают гибкостью и подобны полимерам. При достаточно большой концентрации они переплетаются друг с другом, придавая растворам вязкоупругие свойства. В отличие от цепей полимеров молекулы в мицеллах связаны нековалентными взаимодействиями, поэтому на форму и размер мицеллярных агрегатов можно влиять, изменяя такие параметры системы, как, например, pH, концентрация соли, концентрация ПАВ, со-ПАВ, неполярные добавки. В данной работе система будет дополнена магнитными микрочастицами, которые предполагают внешнее воздействие на раствор магнитным полем. Показано, что такие частицы способны образовывать однофазную систему с растворами мицеллярных цепей ПАВ.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния добавок микрочастиц магнетита на изменение реологических характеристик вязкоупругого водного раствора цилиндрических мицелл ПАВ. Получена фазовая диаграмма системы эруцил-бис(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид (ЭГАХ)/частицы/KCl, и определена область совместимости компонентов. Получены зависимости вязкости растворов «чистого» катионного ПАВ ЭГАХ и его смеси с частицами магнетита (диаметр 300 нм) от скорости сдвига при различных концентрациях частиц. Показано, что добавление небольшого количества частиц магнетита к раствору ПАВ приводит к тому, что модуль упругости увеличивается и выходит на постоянное значение, при этом вязкость проходит через максимум. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием дополнительных сшивок за счет взаимодействия частиц с концами цилиндрических мицелл и лабильности сшивок.

В результате добавление частиц магнетита приводит к возрастанию вязкости и модуля упругости гелей на основе катионного ПАВ ЭГАХ.

**Слова благодарности**

Автор выражает признательность м.н.с. Молчанову В.С. за помощь в реализации исследования.

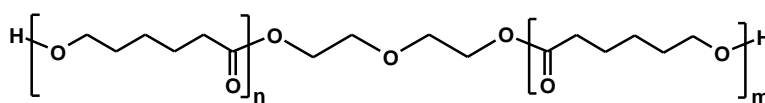
**Предварительная дериватизация при исследовании полимеров с лабильными связями методом масс-спектрометрии МАЛДИ**

**Половков Николай Юрьевич, Борисов Роман Сергеевич**

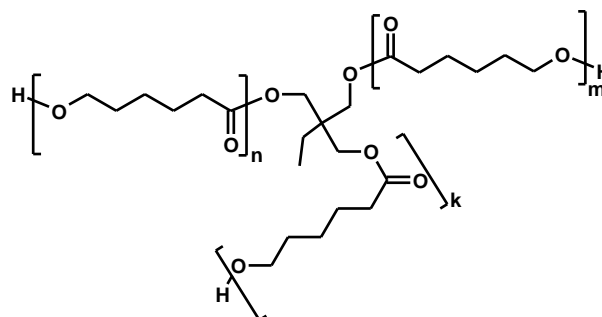
*научный сотрудник, ведущий научный сотрудник*

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

В ряде наших работ показано, что предварительная дериватизация полимеров с использованием простых реагентов (силилирование, ацилирование) оказывает существенную помощь при исследовании их структуры методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Как правило, в ходе таких реакций выделяются достаточно реакционноспособные соединения кислого характера, которые могут расщеплять лабильные связи в полимерной цепи соответствующих полимеров и приводить к изменению молекулярно-массового распределения. В настоящей работе мы проверили такую возможность на примере силилирования поли(капролактон)диола и – триола:



поли(ε-капролактон)диол



поли(ε-капролактон)триол

Оба этих типа полимеров содержат сложноэфирные связи, склонные к расщеплению в присутствии кислот. В качестве силилирующего агента использовали БСТФА с 1%  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , а для ускорения процесса дериватизации – активацию реакционной смеси ультразвуком. Анализ исходных веществ и продуктов дериватизации проводили на масс-спектрометре BrukerAutoflex II в режиме регистрации положительных ионов с рефлектроном. В качестве матриц использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (DHB), 3-индолакриловую кислоту (IAA) и 1,8,9-антрацентриол (Dithranol).

Показано, что в использованных условиях дериватизации в каждую олигомерную молекулу вводятся триметилсилильные группы, количество которых соответствует числу концевых OH-групп. Никаких продуктов разложения полимеров не наблюдается и молекулярно-массовое распределение сохраняется. Отмечено влияние используемой матрицы на характер масс-спектров.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»



**Структура и свойства нанокomпозиций ПП- $\text{TiO}_2$ , полученных с использованием явления крейзинга**

**Полянская В.В.**

*аспирант*

*Московский педагогический государственный университет,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vale\_88@mail.ru*

Разработан метод получения гибридных пленочных механически прочных полимерных (ПП) композиций с нанофазой аморфной двуокиси титана, обладающих открыто-пористой структурой, с удовлетворительной прозрачностью, проявляющих сорбционную активность по отношению к молекулам красителей в средах различной полярности. Новый подход заключается в проведении *in situ* реакции гидролитического разложения алкоколятов титана в нанопористой структуре полимерных матриц, сформированных методом крейзинга. Морфология композиции в целом представляет собой взаимопроникающую сетку, в которой неорганический компонент ( $\text{TiO}_2$ ) распределен в нанопористой структуре органической полимерной матрицы ПП. Структура и состав аморфной двуокиси титана выглядят как ансамбль наночастиц  $\text{TiO}_2$  размером  $\sim 1$  нм (20 мас.%) в рыхлой сетке оксополимеров титана (80 мас. %), содержащей  $\sim 30$  мас. % боковых  $\text{OS}_3\text{H}_7$  и  $\text{OH}$  групп, связанных с атомами титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411) и НШ 324.2012.3

**Сополимеры норборнена с мономерами винилового ряда**  
**Попов Д.С., Маковецкий К.Л., Бермешев М.В., Финкельштейн Е.Ш.,**  
**Бутенко Т.А., Филатова М.П., Крутько Е.Б., Быков В.И.**

*Аспирант*

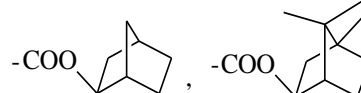
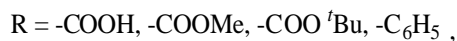
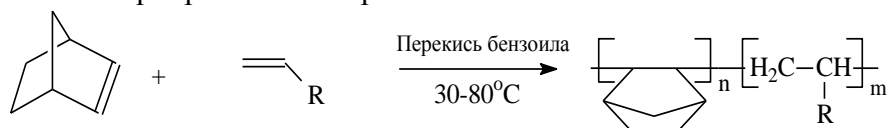
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [dpopov@ips.ac.ru](mailto:dpopov@ips.ac.ru)*

Аддитивные полимеры норборнена имеют очень жесткую цепь, что приводит к высокой температуре стеклования. Это исключает возможность их переработки обычными методами. По той же причине из них не удастся получать хорошие пленки. Для уменьшения жесткости цепи в сополимеры необходимо вводить гибкие звенья, например, этиленовые.<sup>1,2</sup>

Позднее было показано, что в качестве гибкого звена можно использовать доступные мономеры винилового ряда.<sup>3</sup> Эти сополимеры представляют интерес в качестве матриц стабилизирующих полупроводниковые наночастицы, а также могут быть использованы для фото - и электролюминесцентных устройств (фотодиодов, гибких экранов, световых устройств с низким потреблением электроэнергии, преобразователей солнечной энергии и др).

В докладе приведены новые данные по двойной и тройной радикальной сополимеризации норборнена с доступными мономерами винилового ряда (*трет*-бутилакрилатом, метилакрилатом, акриловой кислоты, стиролом и децилакрилатом), а также с акрилатами норборнанола и борнеола.



В результате работы были подобраны условия для получения сополимеров с высокими молекулярной массой и содержанием норборнена. Изучены их механические свойства и прозрачность. Также проведены кинетические исследования на примере сополимеризации норборнен – метилакрилат.

### ***Литература***

1. Makovetskii K.L., Finkelshtein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Benedict G.M. US Patent 5929181, 1999.
2. Маковецкий К.Л., Быков В.И., Финкельштейн Е.Ш.. // Кинетика и катализ, 2006, т. 47, № 2, с. 241-244.
3. Маковецкий К.Л., Финкельштейн Е.Ш., Быков В.И. Сополимеризация норборнена и его производных с виниловыми мономерами. Российская конференция “Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов”, Тезисы докладов, Черногловка, 2008, с. 38.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 11-03-00436-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.740.11.0596).

**Синтез узкодисперсных композиционно-однородных сополимеров акрилонитрила полимеризацией по механизму обратимой передачи цепи**

***Потеряева З.А.***

*Аспирант*

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

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: z\_poteryaeva@mail.ru*

Сополимеры на основе акрилонитрила, получаемые классической радикальной полимеризацией, широко используются в промышленности, в частности, для производства химических волокон разного назначения. Результатом осуществления такого синтеза вследствие медленного инициирования и неравномерного роста цепей является формирование сополимеров с широким молекулярно-массовым распределением и композиционной неоднородностью.

В настоящей работе с целью получения узкодисперсных композиционно-однородных бинарных сополимеров акрилонитрила – метилакрилата, акрилонитрила – *трет*-бутилакрилата и акрилонитрила – стирола впервые была осуществлена их псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) в массе в широком интервале составов мономерной смеси. В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтритиокарбонат, полимеризацию проводили при 80°C в присутствии ДАК.

В отсутствие ОПЦ-агента образующиеся сополимеры характеризуются широким ММР ( $M_w/M_n > 2$ ) и в большинстве реакционных систем наблюдается макрофазовое разделение. При добавлении БТК молекулярная масса полимера понижается, а ММР существенно сужается. Кроме того, в широком интервале составов мономерной смеси сополимеры, выделенные на глубоких конверсиях оказываются прозрачными; макрофазовое разделение наблюдается для систем, содержащих 80 об.% АН в исходной смеси. Конверсионные зависимости молекулярно-массовых характеристик были изучены для сополимеров, полученных из смесей, содержащих 20 об% АН, при  $[БТК] = 3 \times 10^{-2}$  моль/л. Во всех случаях наблюдался линейный рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией, при этом значения коэффициента полидисперсности практически не изменялись в ходе процесса и составляли 1.2 – 1.3. При добавлении синтезированных сополимеров к свежей порции мономеров и инициатора ДАК также наблюдалось образование узкодисперсных сополимеров.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о реализации псевдоживого механизма и образовании композиционно-однородных сополимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта № 12-03-00472-а).

**Реокинетические особенности начальных стадий процесса каталитического отверждения олигодиеуретанового форполимера гидроксилсодержащим отвердителем при двукратном избытке изоцианатных групп**

**Пыльнов Дмитрий Валерьевич**

*Аспирант*

*Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [pylnov34@yandex.ru](mailto:pylnov34@yandex.ru)*

Отверждение реакционноспособных олигомеров (PCO), т.е. переход от сравнительно маловязкой жидкости к твердому нетекучему материалу, является одним из основных технологических процессов, связанных с химией высокомолекулярных соединений и широко используемых в различных областях современной промышленности [1, 2].

Объектами исследований являлись: изоцианатный полибутадиеновый форполимер марки “Krasol NN23” – макродиизоцианат, полученный на основе олигобутадиендиола марки Krasol LBH-3000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, с концевыми NCO-группами, содержание – 4,5 (масс.%). Исследуемый форполимер содержит масляный модификатор вязкости, (представляет собой, по сути, эмульсию) [3]. В качестве агента разветвления цепи (АРЦ) использовался глицерин (ТУ 6-09-05-816-78). Реакцию уретанобразования проводили в присутствии катализатора дибутилдилауринат олова (ДБДЛО), 2,5 %-ный раствор в уайт-спирите. Исследование процесса отверждения форполимера проводили на вискозиметре “Полимер РПЭ-1м” с рабочим узлом: “цилиндр-цилиндр”, отклонение температуры от заданных (30, 40, 50 °С) не превышало 1 °С.

В работе показаны реокинетические исследования начальных стадий процесса каталитического отверждения полидиуретанового форполимера при нестехиометрическом соотношении реакционноспособных групп (NCO / OH = 2.0 (моль / моль)). Установлено, что изменение степени превращения в процессе отверждения на начальной стадии описывается уравнением полимеризации с изменяющимся числом активных центров (до степени превращения (x)  $\approx$  25 %), затем уравнением автокаталитической реакции с адиабатическим автоускорением (до степени превращения (x)  $\approx$  40 %), а на конечной стадии (при степени превращения (x) > 40 %) – уравнением второго порядка с эффектом автоускорения.

Представлены кинетические модели процесса структурирования изоцианатного олигодиеуретанового форполимера, объяснено, как влияет изменение содержания отвердителя (глицерина) в объеме композиции на время достижения гель-точки. Выявлена связь между температурой процесса отверждения и структурой образующегося полидиуретанового полимера.

Показано изменение структурно-чувствительного показателя (a) в процессе отверждения форполимера, по которому установлено строение образующихся макромолекул полимера. Установлено, что процесс очень чувствителен к повышению температуры изотермического отверждения.

### **Литература**

1. Саундерс Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш; под ред. С.Г. Энтелеса. - М.: Химия, 1968. – 470 с.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с., ил.
3. Hydroxyl Terminated Polybutadiene Resins and Derivatives - Poly bd® and Krasol® Sartomer. Total. [www.sartomer.com](http://www.sartomer.com) (Электронный ресурс).

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК 983,2010,3 от 28 июня 2010г.

**Синтез термочувствительных микрогелей на основе**

**поли(N-изопропилакриламида)**

***Ребрин И.Е.***

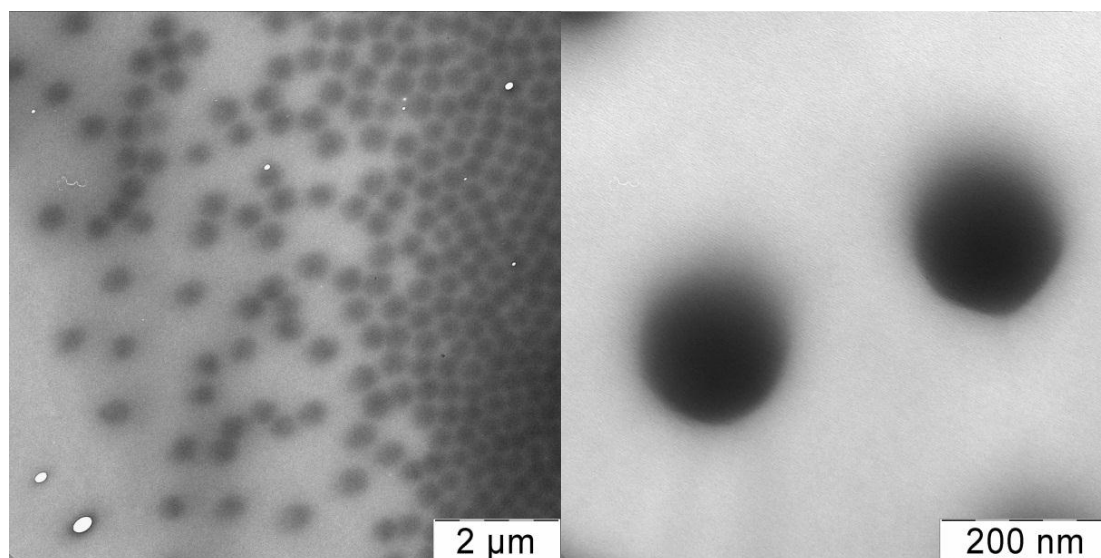
*студент*

*Московский Государственный Университет им. Ломоносова, физический факультет,  
Москва, Россия*

*E-mail: [rebrin@nano.msu.ru](mailto:rebrin@nano.msu.ru)*

На сегодняшний день значительное внимание уделяется изучению конформационных переходов термочувствительных полимерных гелей, в том числе, самые последние работы связаны с исследованиями микрогелей – наноразмерных полимерных капсул, состоящих из термочувствительного геля, диаметром в несколько сотен нанометров. В свете больших перспектив медицинского применения полимерных наночастиц становится актуальной проблема их получения.

Целью настоящей работы был синтез микрогелей на основе поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПА). Полимерные микрогели были получены методом радикальной полимеризации N-изопропилакриламида (НИПА) в водном растворе при температуре 80° С в присутствии сшивателя N,N'-метиленабисакриламида (BIS), взятого в отношении 1:100, и инициатора персульфата аммония (APS). Продукт полимеризации анализировали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB Omega TEM (Carl Zeiss SMT AG Oberkochen, Germany). Полученные изображения указывают на наличие микрогелей ПНИПА с диаметром порядка 500 нм. Распределение микрогелей по размерам однородно. При температурах выше 32° С наблюдается помутнение системы, что связано с конформационным переходом клубок-глобула ПНИПА.



***Выражаю благодарность своему научному руководителю:*** Махаевой Елене Евгеньевне, д. ф.-м. н., профессору кафедры полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

**Влияние амфифильных полимеров на кинетику  
хемилюминесцентной реакции оксалатов с пероксидом водорода**

**Романюк А.В.**

*студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: andrey.v.romanyuk@gmail.com*

Многие флуорофоры способны передавать энергию возбужденного состояния растворенным молекулам кислорода, переводя его в синглетное состояние. Если флуорофор находится в клетке, например, опухолевой, синглетный кислород необратимо повреждает клеточные компоненты, что приводит к гибели клетки. На этом принципе основан новый метод лечения — фотодинамическая терапия (ФДТ).

Однако фотодинамическому воздействию подвержены лишь поверхностные опухоли. Для того, чтобы обойти данное ограничение в настоящей работе мы предлагаем использовать энергию хемилюминесцентной реакции в качестве источника возбуждения молекул фотосенсибилизатора. Такой подход не требует внешнего источника света.

Известно, что многие раковые клетки продуцируют повышенное количество перекиси водорода. По этой причине молекулярные конструкции, способные генерировать синглетный кислород в клетках с повышенным содержанием перекиси, могли бы избирательно воздействовать на раковые клетки.

Действие конструкции, использованной в настоящей работе, основано на реакции между перекисью водорода и бис(4-нитрофенил)оксалатом (БНПО) в присутствии тетраметилового эфира гематопорфирина IX (Hr).

Хемилюминесцентные оксалаты неустойчивы в водных средах вследствие гидролиза, поэтому мы исследовали возможность их стабилизации за счет солюбилизации в полимерных мицеллах.

Действительно, солюбилизация БНПО в полимерных мицеллах существенно замедляет реакцию гидролиза, причем этот эффект зависит от структуры полимера. Более гидрофобные полимеры, плуроник L61 и чередующийся сополимер этиленоксида (ЭО) и диметилсилоксана (ДМС), формирующие более крупные ассоциаты в водной среде (около 100 нм), существенно сильнее тормозят гидролиз БНПО по сравнению с более гидрофильными полимерами, плуроником F127 и блок-сополимером ЭО и ДМС, которые образуют маленькие (около 10 нм) мицеллы.

Солюбилизации БНПО в плуронике L61 и чередующемся сополимере этиленоксида (ЭО) и диметилсилоксана (ДМС) увеличивает квантовый выход хемилюминесцентной реакции более чем на порядок.

Полученные результаты показывают, что данный подход может быть положен в основу создания светоизлучающих конструкций на основе хемилюминесцентных оксалатов. Однако низкая стабильность БНПО в водной среде требует поиска новых соединений, способных вступать в хемилюминесцентную реакцию.

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В МИЦЕЛЛАХ С АМФИФИЛЬНОЙ ИОНОГЕННОЙ КОРОНОЙ**

**Румянцев А.М., Крамаренко Е.Ю.**

*студент*

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

Амфифильные блок-сополимеры, содержащие одновременно растворимые гидрофильные и гидрофобные блоки, склонны к образованию мицелл. Ядро таких сферических мицелл формируется из гидрофобных блоков, а растворимые блоки образуют ее корону. Если растворимый блок является полиэлектролитным, то поведение системы существенно усложняется. В зависимости от свойств растворителя и полимера противоионы могут удерживаться внутри короны или частично покидать ее [1]. Образующиеся агрегаты чувствительны к изменению внешних параметров (температуры, концентрации соли, pH и др.), благодаря чему находят применение для направленного транспорта лекарств.

В нашей работе рассматриваются особенности образования мицелл в случае, когда полиэлектролитный блок является одновременно и гидрофобным. Существенную роль в поведении мицелл играет распределение противоионов. Стремясь увеличить энтропию трансляционного движения, они покидают мицеллу. При этом мицелла обретает нескомпенсированный электростатический заряд. Балансом энтропийного и энергетического факторов определяется равновесное распределение противоионов. В случае плотной короны возможно образование противоионами ионных пары с зарядами на цепях. В нашей работе учитывается и сложный характер распределения противоионов, и возможность формирования ионных пар. Мы теоретически исследуем влияние доли заряженных групп в блоке короны мицеллы на ее характеристики (агрегационное число, радиусы ядра и короны) и сопоставляем результаты с экспериментальными данными [2].

Обнаруженные конформационные переходы в короне мицеллы аналогичны коллапсу полимерного геля и переходу клубок-глобула для одиночной цепи [3,4]. При этом изменения в короне сопровождаются изменением агрегационного числа и других параметров мицелл.

**Литература**

1. S.V. Venev, P. Reineker, I.I. Potemkin. Direct and inverse micelles of diblock copolymers with a polyelectrolyte block: effect of equilibrium distribution of counterions // *Macromolecules* 2010, 43 (24), 10735-10742.
2. Кулебякина А.И. Полимерные мицеллы с гидрофобным ядром и ионогенной амфифильной короной. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Химический факультет МГУ, 2010.
3. A.R. Khokhlov, E.Yu. Kramarenko. Polyelectrolyte/ionomer behavior in polymer gel collapse // *Macromol. Theory Simul.* 1994, 3, 45-59.
4. E.Yu. Kramarenko, I.Ya. Erukhimovich, A.R. Khokhlov. The influence of ion pair formation on the phase behavior of polyelectrolyte solutions // *Macromol. Theory Simul.* 2002, 11, 462-471.

**Синтез полистирольных микросфер, содержащих на поверхности наночастицы оксида цинка**

***Серхачева Наталья Сергеевна***

*Аспирант*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (МИТХТ им. М.В.Ломоносова), факультет биотехнологии и органического синтеза, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия*

*E-mail: serhnatalia\_yms@rambler.ru*

Одним из приоритетных направлений в химии и технологии полимерных материалов является создание композитов на основе полимеров и неорганических частиц. При этом преследуются различные цели: получение антисептических препаратов, токопроводящих и светоотражающих пленок, фотоматериалов и др.

Цель исследования – получение полистирольных микросфер, содержащих наночастицы оксида цинка на поверхности, методом гетерофазной полимеризации. Такие композиты могут найти применение в катализе, в практике создания газовых сенсоров, оптически прозрачных светофильтров, УФ–фильтров, жидкокристаллических экранов, получения материалов с антибактериальными свойствами для последующего их использования в биомедицинской технологии.

В работе были определены условия синтеза наночастиц оксида цинка со средним диаметром порядка 6 нм с узким распределением частиц по размерам. Проведена гидрофобизация наночастиц оксида цинка в стироле, и методом рентгенофазового анализа показано образование гидрофобной оболочки, состоящей из диолеата цинка. Определены оптимальные условия сохранения агрегативной и седиментационной устойчивости, обеспечивающие максимальное содержание наночастиц оксида цинка в стироле, которое составляет 13,3 % масс. на мономер. Предложен новый механизм синтеза полимерных композитных микросфер методом проведения гетерофазной полимеризации в высокодисперсных эмульсиях стирола в присутствии наночастиц оксида цинка, основанный на разделении стадии эмульгирования и стадии инициирования. Исследованы кинетические закономерности полимеризации в высокодисперсной эмульсии стирола в присутствии наночастиц оксида цинка, которые позволили разработать оптимальную рецептуру синтеза полимерных композитных микросфер, обеспечивающие максимальное включение оксида цинка в полимерную матрицу, составившее 6,4 % масс. на полимер. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология синтезированных полимерных микросфер и показано равномерное распределение наночастиц оксида цинка на полимерной матрице, обеспечивающее сохранение размеров наночастиц. Средний диаметр полимерных композитных микросфер составил 65 нм.

Таким образом, было показано, что придание наночастицам оксида цинка поверхностно-активных свойств в сочетании с использованием определённой смеси ПАВ/со-ПАВ и полимера в формировании межфазных адсорбционных слоёв полимерных микросфер позволяет получить полистирольные микросферы с иммобилизованными на их поверхности наночастицами оксида цинка.

### **Литература**

1. Morkoç H., Özgür. Ü. Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 488 p.



**Исследование влияния природы растворителя на процесс окислительной полимеризации стирола и свойства образующихся полимеров<sup>1</sup>**

**Силантьев М.А., Курочкин С.А.**

*Инженер-исследователь; старший научный сотрудник, к. х. н.  
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
masil@icp.ac.ru*

Ранее была показана принципиальная возможность синтеза высокоразветвленных полимеров (ВРП) методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода [1]. Молекула кислорода с высокой скоростью взаимодействует с растущим полимерным радикалом, в результате чего образуется пероксильный радикал. В случае окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров образующийся пероксильный радикал значительно активнее в реакциях передачи цепи, чем углеродцентрированный радикал. Интенсификация актов передачи цепи приводит к ограничению длины первичных полимерных цепей (ППЦ), что позволяет получать разветвленные полимеры с высоким выходом без риска гелеобразования. Согласно полученным ранее данным увеличение концентрации кислорода в растворе приводит не только к снижению молекулярной массы (ММ) ППЦ, но и к росту количества кислородсодержащих групп в их составе, в том числе и пероксидных. Для целенаправленного синтеза разветвленных полимеров с варьируемой структурой необходимо иметь возможность влияния на длину ППЦ, не изменяя содержания пероксидных групп в них, что может быть достигнуто использованием растворителей отличающихся способностью участвовать в реакциях передачи цепи.

Целью данной работы является изучение процесса окислительной полимеризации стирола (СТ) в среде растворителей, отличающихся наличием подвижных атомов водорода, принимающих участие в реакции передачи цепи, а также определение элементного состава, молекулярно-массовых характеристик и термической стабильности синтезированных полимеров. Данные о составе и свойствах полученных линейных полимеров позволят в дальнейшем определить условия получения ВРП заданного состава.

Окислительную полимеризацию СТ (40 мас.%) проводили в среде хлорбензола (ХБ), о-ксилола (КС) или бензилового спирта (БС) при интенсивном перемешивании и непрерывном барботировании азотно-кислородной смесью (5 об.% O<sub>2</sub>). Температура синтеза 95°C. В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), [АИБН]<sub>0</sub> = 0.05 моль/л.

С увеличением расхода азотно-кислородной смеси от 1.3 до 110 л/ч наблюдается уменьшение начальной приведенной скорости полимеризации, а процесс характеризуется явно выраженной двухстадийностью независимо от природы растворителя. При проведении процесса в ХБ и КС его кинетика, молекулярно-массовое распределение и элементный состав полученных полимеров не отличаются. При полимеризации в БС скорость процесса и молекулярная масса выделенных полимеров увеличиваются по сравнению с опытами, проведенными в неполярных растворителях, что вероятнее всего связано с меньшей растворимостью кислорода в полярном БС. Согласно данным элементного анализа с увеличением времени синтеза содержание кислорода в полимерах растет от 0.5 до 7 мас.%. Методом ТГА/ДСК показано, что в структуре синтезированных полимеров содержится небольшое количество пероксидных групп, [O-O] ≈ 0.05 × 10<sup>-3</sup> моль/г.

### **Литература**

1. Курочкин С. А., Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Батурина А.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 2012. Т. 54. № 4. [в печати].

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ, договор № 16.120.11.2624-МК.

**Спектроскопическое исследование процесса эпоксицирования нефтеполимерной смолы**

**Славгородская Ольга Игоревна**

*Аспирант*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт природных ресурсов, Томск, Россия  
E-mail:slavgorodskayaoi@gmail.com*

Одним из способов использования вторичных продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) – продуктов олигомеризации жидких продуктов пиролиза. Проблемы в работе с НПС связаны с их относительным разнообразием и ограниченной совместимостью со многими материалами, что, в свою очередь, связано с отсутствием функциональных групп в их структуре. Одним из направлений исследований в этой области является эпоксицирование. Процесс эпоксицирования НПС еще недостаточно полно изучен. Ранее интересные результаты по эпоксицированию олигомеров были получены при использовании систем, содержащих пероксид водорода [1-3].

В данной работе исследован процесс эпоксицирования НПС, полученной термической полимеризацией фракции  $C_9$ , надуксусной кислотой. Окисление 50 %-го раствора НПС в толуоле проводили системой  $H_2O_2 : CH_3COOH$ , причем массовое соотношение НПС :  $H_2O_2 = 1 : 0,3$ , а мольное соотношение  $H_2O_2 : CH_3COOH$  варьировали от  $1 : 0,3$  до  $1 : 1,5$ . В качестве катализатора была выбрана серная кислота. Модификацию проводили при  $75^\circ C$  в течение 4 часов. Нейтрализацию кислоты проводили многократной промывкой реакционной массы водой до  $pH = 7$ . Отделенный от водного слоя органический слой сушили на воздухе при  $20 - 25^\circ C$ . Полученная НПС представляет из себя твердое вещество от желтого до светло-коричневого цвета. Структура исходного и окисленных образцов смолы была исследована методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-ФТ 801» в диапазоне длин волн  $600 - 4000\text{ см}^{-1}$ .

При анализе ИК-спектров исходной и модифицированной НПС, представленных на рисунке было установлено, что при окислении появляются полосы поглощения в области  $3440\text{ см}^{-1}$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям гидроксильной и карбонильной групп. Также отмечено появление полос поглощения в области  $1240\text{ см}^{-1}$  и  $1070\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям эпоксидного кольца и ассиметричным валентным колебаниям эфирной группировки, соответственно.

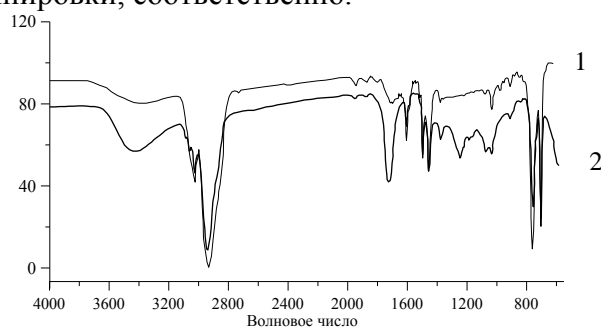


Рисунок. ИК-спектры исходной (1) и эпоксицированной (2) НПС $C_9$

При увеличении соотношения  $CH_3COOH : H_2O_2$  (моль) происходит увеличение значений относительной интенсивности полос поглощения в области  $3440$ ,  $1700$  и  $1240\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о протекании процесса модификации с образованием преимущественно карбонильных и эпоксидных групп.

Литература

[1] Bratychak M. and others. *Ecol. Chem. and Eng.* **4**, 325-328 (2007)

[2] Пат. 2263671 РФ

[3] Grynysyn O. and others. *Chem. and Chem. Technology.* **1**, 47-53 (2008)

**Получение волокнистых материалов на основе аминоксодержащих сополимер  
Eudragit RS и Eudragit E методом электроформования**

**Соколов В.В.**

*Аспирант*

*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: [mgtextu\\_nanotech@mail.ru](mailto:mgtextu_nanotech@mail.ru)*

В современной фармацевтической промышленности полимерные соединения широко используются для создания материалов медицинского назначения. К полимерам, используемым для создания биомедицинских материалов, предъявляется определенный набор требований, которым полностью соответствует группа аминоксодержащих сополимеров метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (или четвертичной соли), известных под маркой Eudragit. В зависимости от химического строения, типа функциональных групп, входящих в состав элементарного звена, биосовместимые сополимеры обладают рядом специальных свойств. Например, Eudragit содержит способные к протонированию третичные аминогруппы, и вследствие этого обладает рН-зависимой растворимостью в водных растворах, а Eudragit RS обладает диффузионной проницаемостью во всем диапазоне рН. Известно, что сополимеры Eudragit обладают плохими волокно- и даже пленкообразующими свойствами, что ограничивает возможности получения на его основе материалов медицинского назначения. Однако способность образовывать концентрированные растворы в различных природных растворителях создает перспективу их переработки в волокно методом электроформования.

Электроформование – процесс получения волокна в результате действия электростатических сил на заряженную струю полимерного раствора или расплава. Этот метод позволяет получить волокна размерами от 100 нм до нескольких микрон.

Целью работы являлось получение волокнистых материалов на основе сополимеров Eudragit RS и E, а также применение полученных материалов в качестве биосорбентов-носителей лекарственных средств.

В результате проведенных исследований была установлена возможность получения ультратонких волокон посредством переработки концентрированных растворов аминоксодержащих полимеров Eudragit E и Eudragit RS в этаноле методом электроформования.

Для очистки питьевой воды или биологических жидкостей, таких как кровь и плазма крови, от ионов тяжелых металлов должны использоваться сорбционно-активные материалы на основе биосовместимых полимеров (биосорбенты). Перспективными полимерами для создания биосорбентов являются Eudragit E. Содержание аминогрупп Eudragit E достаточно высоко 3,54 ммоль/г, поэтому этот сополимер может выступать в качестве сорбента для ионов тяжелых металлов. Установлено, что при использовании ультратонких волокон Eudragit E по сравнению с порошкообразной формой существенно увеличивается как скорость процесса сорбции, так и значение равновесной сорбционной емкости. Такой эффект связан с повышением доступности функциональных групп и резком увеличении удельной поверхности полимерного сорбента.

Способность Eudragit RS образовывать ультратонкие волокна открывает возможность получения на его основе текстильного перевязочного материала. Для придания перевязочному материалу местного анестезирующего действия был выбран лидокаин – местный анестетик, блокирующий передачу болевого импульса. Способность лидокаина растворяться в этаноле обеспечивает возможность введения лекарственного препарата непосредственно в формовочный раствор.

Изучение кинетики десорбции лидокаина из полученного волокна показало, что местоанестезирующий перевязочный материал на основе Eudragit RS обеспечивая пролонгированное выделение лекарственного средства, а нековалентная иммобилизация позволяет сохранить его фармакологические свойства.

**Противоопухолевые препараты на основе микро- и наночастиц  
модифицированных полисахаридов**

**Соломевич С.О.**

*Магистрант*

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*e-mail: sergejsolomevich@yandex.ru*

Целью данной работы было создание иммобилизованных форм проспирина в виде гидрогелей для химиотерапии канцероматоза брюшины и других злокачественных образований, локализованных во внутренних полостях организма человека.

В качестве полимеров-носителей проспирина были использованы фосфаты крахмала (ФК) и декстрана (ФД), полученные путем этерификации ортофосфорной кислотой в расплаве мочевины. В работе представлены результаты исследования процесса получения фосфатов полисахаридов в виде микро- и наночастиц в зависимости от соотношения компонентов этерифицирующей смеси, времени, температуры и давления в зоне реакции. Получен ряд гидрогелей на основе биосовместимых и биодеструктурируемых ФК и ФД (выход - более 92 %) со степенью замещения по фосфорнокислым и карбаматным группам 0,26 - 1,35 и 0,20 - 0,92, соответственно; характеризующихся высокой степенью (21,0 – 188,2 г/г) и скоростью набухания.

Для характеристики межмолекулярных взаимодействий полимеров с проспирином были использованы методы ИК-, рН-метрии. Установлено, что в области равновесных концентраций  $\leq 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л сорбция осуществляется преимущественно по катионообменному механизму, а при более высоких равновесных концентрациях цитостатика в растворе существенный вклад в сорбцию вносит процесс распределения с последующим образованием ассоциатов за счет донорно-акцепторных связей.

Установлено, что в широкой области рН 3,20 – 7,25 сорбционная способность ФД и ФК по отношению к проспирину не меняется. Установлена высокая скорость связывания проспирина гелеобразующими катионитами ФД и ФК (5 – 15 мин).

Исследована кинетика высвобождения проспирина из ФД с разной степенью сшивания и массовым соотношением полимер – цитостатик. Установлено, что около 45 - 70 % проспирина высвобождается из фазы носителя в течение 30 минут.

Приведены результаты изучения противоопухолевой активности иммобилизованной формы проспирина в виде микрогелей в условиях *in vitro* и *in vivo*. В опытах *in vivo* на моделях саркомы М-1 и Йенсена, гепатомы Зайдела установлено увеличение противоопухолевой активности пролонгированной формы проспирина по сравнению с раствором субстанции.

Модель эффекта соседа при образовании комплекса с переносом заряда между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным органическим акцептором

Сосорев А.Ю.<sup>1)</sup>, Запуниди С.А.<sup>2)</sup>, Каишанов Г.С.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>аспирант, <sup>2)</sup>инженер, <sup>3)</sup>студент

МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва

<sup>1)</sup>andrewasoo@yandex.ru

Смеси полупроводниковых полимеров (ПП) с низкомолекулярными органическими акцепторами являются основой пластиковых солнечных батарей. Недавно, было обнаружено, что в ряде таких смесей образуется межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии [1]. Формирование КПЗ значительно расширяет спектр поглощения смеси и приводит к упорядочиванию морфологии плёнки.

Одной из наиболее изученных донорно-акцепторных смесей полупроводниковых полимеров, в которых образуется КПЗ, является смесь ПП МЕН-PPV с органическим акцептором TNF. Ранее было обнаружено, что комплексообразование в этой смеси существенно отличается от смесей низкомолекулярных соединений. Зависимость среднего числа КПЗ на полимерной цепи от концентрации акцептора имеет пороговый характер (Рис. 1): после пороговой концентрации акцептора начинается интенсивный рост концентрации комплекса [1]. Кроме того, данные тушения ФЛ свидетельствуют о неравномерном распределении КПЗ по цепям полимера.

Эти экспериментальные данные могут быть объяснены наличием эффекта соседа при комплексообразовании в смесях ПП с низкомолекулярными акцепторами. В рамках настоящей работы была разработана оригинальная модель эффекта соседа, основанная на базовых принципах статистической физики (распределении Гиббса). Эта модель позволяет получить зависимость среднего числа КПЗ на цепи от концентрации акцептора  $\langle N \rangle (C_a)$ , а также описывает неоднородное распределение комплексов по цепям полимера. Благодаря простоте исходных положений, модель может быть расширена для учета межцепного взаимодействия и влияния конформации полимерной цепи.

Модель имеет три параметра: стехиометрия комплекса ( $n$ ), энергия образования изолированного КПЗ ( $E_0$ ) и выигрыш в энергии при образовании двух КПЗ на соседних участках цепи ( $E$ ). Было обнаружено, что форма кривой  $\langle N \rangle (C_a)$  определяется только значением параметра  $E$ . Чем больше это значение, тем более выражен пороговый характер зависимости (Рис. 2). Согласно модели, положение порога не зависит от концентрации полимера, что согласуется с экспериментом. Модель хорошо описывает наблюдаемые экспериментальные данные для смеси МЕН-PPV:TNF (Рис. 1), а также для других смесей МЕН-PPV с акцепторами флуоренового ряда. Интересно, что в то время как полученные значения  $E_0$  существенно различаются, значения  $E$  для исследованных смесей совпадают в пределах погрешности.

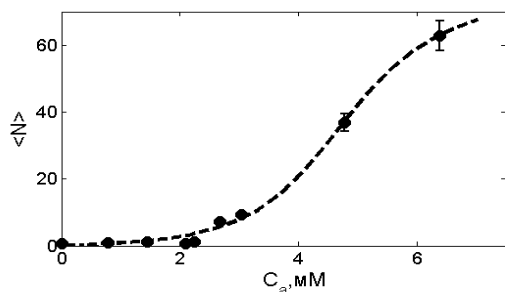


Рис. 1. Зависимость среднего числа КПЗ на цепи от концентрации акцептора в смеси МЕН-PPV:TNF

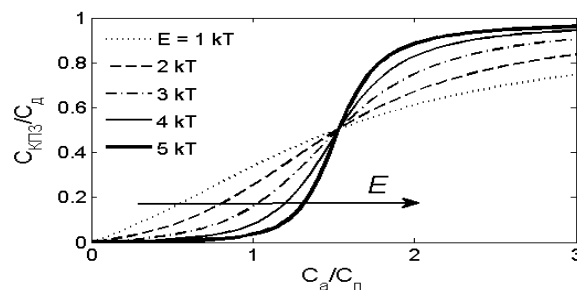


Рис. 2. Модельные кривые для различных значений параметра  $E$

1. O.D. Parashchuk, V.V. Bruevich, and D.Y. Paraschuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010. **12**(23): p. 6021 - 6026.

**Оптимизация условий реакции получения высокомолекулярного полигексена**

**Станкевич В.С.**

*Аспирант*

*Научный исследовательский Томский политехнический университет / Институт  
неразрушающего контроля, г. Томск, Россия*

*E-mail: stankevichvs@mail.ru*

Высокомолекулярный полигексен является основным компонентом полимерных антитурбулентных присадок (АТП), которые применяются для снижения гидродинамического сопротивления (ГДС) течению жидких углеводородов [1]. Способность АТП снижать ГДС характеризуется концентрацией присадки, которая позволяет достичь половины от максимально возможного эффекта, и зависит от молекулярной массы входящего в состав полимера. Целью работы явилось выявление закономерностей полимеризации альфа-гексена и нахождение условий, способствующих образованию полимера с максимально высокой ММ.

Полимеризацию альфа-гексена проводили в лабораторном реакторе периодического типа в изотермических условиях. В качестве катализатора полимеризации использовали трихлорид титана, в качестве сокатализатора – диэтилалюминий хлорид. ММ полученных образцов полигексена измеряли методом гелепроникающей хроматографии. Величину ГДС измеряли на турбулентном реометре капиллярного типа [2].

Влияние температуры исследовали в интервале 0–20 °С. Проведенные исследования показали, что снижение температуры синтеза от 20 °С до 10 °С позволило увеличить способность полимера снижать ГДС вдвое. Объясняется данное явление тем, что при более низкой температуре более эффективно происходит отвод тепла, выделяющегося при полимеризации. В результате удастся избежать локальных перегревов в объеме реактора, которые приводят к снижению ММ полимера. Дальнейшее снижение температуры от 10 до 0 °С не привело к аналогичному увеличению способности полимера снижать ГДС, следовательно является нецелесообразным.

Влияние концентрации катализатора исследовали в интервале 0,01–0,06 г/л. С точки зрения достижения высокой гидродинамической эффективности полимера, желательно проводить полимеризацию с начальной концентрацией катализатора 0,02 г/л и ниже, однако в этом случае скорость реакции будет чрезвычайно низкой. Увеличение дозировки катализатора от 0,02 до 0,04 г/л приводит к незначительному снижению ММ полимера, однако значительно увеличивает скорость полимеризации. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора негативно сказывается на ММ полимера.

Изучение влияния степени конверсии мономера на ММ полимера показало, что существует оптимальное значение степени конверсии, при котором полимер обладает максимальной способностью снижать ГДС. При этом положение оптимума смещается в сторону больших значений степени конверсии при уменьшении температуры полимеризации. Так, при температуре 10 °С наибольшей способностью снижать ГДС обладает полимер на момент достижения величины степени конверсии 8–10 %, что является целевым значением при проведении полимеризации. Таким образом, оптимальными условиями для проведения полимеризации альфа-гексена являются температура 10 °С и концентрация катализатора 0,04 г/л.

**Литература**

1. Г.В. Несын, В.Н. Манжай, Ю.В. Сулейманова, В.С. Станкевич, К.Б. Коновалов. Механизм действия, оценка эффективности и особенности получения антитурбулентных присадок для углеводородных жидкостей // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2012, Т. 54, № 1. С. 65–72
2. Несын Г.В., Манжай В.Н., Илюшников А.В. Промышленный синтез и оценка гидродинамической эффективности потенциальных агентов снижения сопротивления в нефтепроводах // Инженерно-физический журнал. 2003, Т. 76, №. 3. С. 142–146.

**Нековалентная модификация многостенных углеродных нанотрубок амфифильными полимерами и нанокомпозитные пленки на их основе**

**Строков Игорь Владимирович**

*Аспирант*

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

*физический факультет, Москва, Россия*

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

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой интерес для исследователей благодаря своим уникальным механическим, электрическим, термическим и магнитным свойствам. Спектр потенциальных применений УНТ очень широк и включает в себя наноэлектронику, фотовольтаику, электрохромные устройства, композитные материалы и др. Однако при работе с УНТ приходится сталкиваться с существенной проблемой – из-за сильных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий они стремятся агрегировать, что затрудняет их практическое применение [2]. Таким образом, важным этапом при использовании УНТ является получение стабильных дисперсий УНТ в воде и органических растворителях путем их модификации.

В данной работе был применен метод нековалентной модификации многостенных УНТ (МУНТ) тремя полимерами – полистиролсульфонатом натрия (ПСС), поли(N-винилкапролактамом) (ПВК) и поливиологеном (ПВ). Модификация МУНТ проводилась путем ультразвуковой обработки смеси МУНТ с растворами полимеров и ее последующего центрифугирования.

С использованием метода спектрофотометрии было исследовано влияние природы полимера на диспергируемость МУНТ в воде, диметилформамиде (ДМФА) и солевых растворах. Было установлено, что эффективность модификации МУНТ прежде всего определяется  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между  $\pi$ -сопряженными участками полимеров и поверхностью нанотрубок, в частности наибольшую эффективность продемонстрировал сопряженный полимер ПВ. Показано, что электростатические взаимодействия также играют немаловажную роль в стабилизации дисперсий. Были проведены эксперименты по динамическому рассеянию света с водным раствором ПСС, дисперсией модифицированных карбоксильными группами МУНТ и с их смесью. Сравнение полученных корреляционных функций позволило сделать вывод о взаимодействии между МУНТ и ПСС. При помощи метода просвечивающей электронной микроскопии были получены изображения высушенных на подложке дисперсий МУНТ и МУНТ, модифицированных ПВ, в ДМФА. В результате анализа изображений было сделано предположение об адсорбции ПВ на поверхность МУНТ в один молекулярный слой.

Приготовленные дисперсии были использованы для получения тонких пленок методом послойной сборки [1], рост которых контролировался спектрофотометрически. Полученное методом АСМ изображение поверхности пленки, содержащей МУНТ, модифицированные ПСС, продемонстрировало однородное распределение МУНТ в пленке. Четырехточечный метод применялся для измерения поверхностного сопротивления пленок, содержащих МУНТ с ПСС и МУНТ с ПВ. Достаточно высокие значения поверхностного сопротивления (порядка  $10^5$ - $10^7$  Ом/□) позволяют говорить о потенциальном применении таких пленок в качестве антистатических покрытий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований (код проекта 10-03-01121-а)*

### **Литература**

1. Decher G., Hong J.D., Scmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces // *Thin Solid Films*. 1992. V. 210/211. P. 831–835.
2. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35(7). P. 837-867.

Синтез и полимеризация трициклононенов содержащих три и шесть SiMe<sub>3</sub>-групп. Изучение газотранспортных свойств новых политрициклононенов.

Сыромолотов А.В.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>, Грингольц М.Л.<sup>1</sup>, Казьмин А.Г.<sup>2</sup>, Ямпольский Ю.П.<sup>1</sup>, Старанникова Л.Э.<sup>1</sup>, Финкельштейн Е.Ш.<sup>1</sup>

Аспирант, м.н.с.

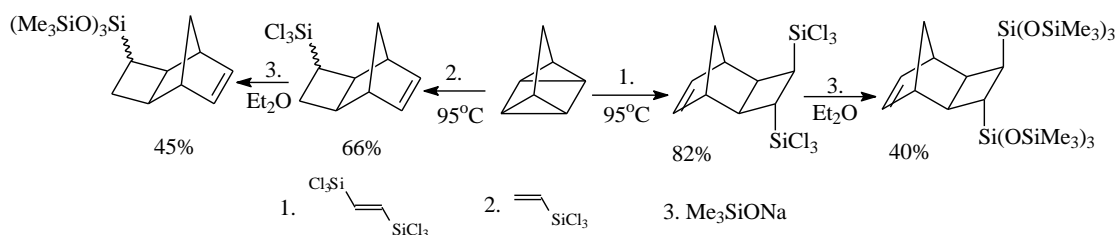
<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия.

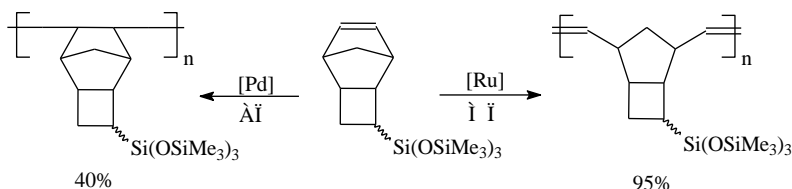
E-mail: [al-sy@mail.ru](mailto:al-sy@mail.ru)

Как было показано ранее, введение одной или двух SiMe<sub>3</sub>-групп в мономерное звено полинорборненов значительно увеличивает их газопроницаемость, вместе с тем снижая полимеризационную активность соответствующих мономеров [1]. Ключом к решению этой проблемы оказался синтез соответствующих трициклононенов, в которых объемные группы удалены от активного центра молекулы посредством циклобутанового фрагмента. Дополнительным положительным фактором являлось формирование только активного экзо-изомера [2]. Указанные трициклононены оказались активнее в метатезисной и аддитивной полимеризации, чем соответствующие норборнены. При этом высокие газотранспортные свойства соответствующие полимеры сохраняют [1,2].

В данной работе впервые синтезированы трициклононены, содержащие три и шесть SiMe<sub>3</sub>-групп, путем [2+2+2] циклоприсоединения квадрициклана к соответствующим алкенам и последующим алкоксилированием силанолятом натрия.



Успешно осуществлена их метатезисная (МП) и аддитивная (АП) полимеризация. МП проведена на катализаторе Граббса I-го поколения. АП на системе Pd(acac)<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/MAO. Молекулярные массы (M<sub>w</sub>) полимеров достигали 9.2×10<sup>5</sup> для МП (T<sub>c</sub> ~110°C, T<sub>p</sub> >300°C), для АП, соответственно, M<sub>w</sub> 5.5×10<sup>5</sup> (T<sub>c</sub> > T<sub>p</sub>).



Полученные данные по газотранспортным свойствам позволяют отнести новые синтезированные полимеры к классу высокопроницаемых материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 16.120.11.3056-МК.

### Литература

1. Финкельштейн Е. Ш., и др. Успехи химии, 2011 **80**, 362.
2. Gringolts M.L, et.c. // Eur. Pol. J., 2009, **45**, 2142.



**Ферментативная деструкция пленочных покрытий хитозана, содержащих  
антимикробный препарат**

*Давлетова Л.Н., Таипова А.А.*

*студент 4 курса, магистрант I г.о.*

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*e-mail: [my.life82@mail.ru](mailto:my.life82@mail.ru)*

Одним из неоспоримых достоинств хитозана по сравнению с его ближайшими аналогами – хитином и целлюлозой, является то, что он легко растворяется в кислых водных средах, образуя вязкие растворы, которые затем перерабатываются в пленки и находят разнообразное применение. Например, в качестве защитных раневых покрытий, в том числе с включенными лекарственными веществами: антисептиками, антибиотиками др. Огромным преимуществом таких покрытий является то, что они способны к ферментативной деструкции под действием ферментов, выделяемых раневой поверхностью, например, гиалуронидазы. С другой стороны, срок службы раневого покрытия должно быть сопоставимо со сроками эпителизации раны. Целью данной работы стало изучение ферментативной деструкции пленочных образцов хитозана, содержащих антибактериальные препараты – амикацин хлорид и амикацин сульфат.

Объектами исследования служили крабовый хитозан (ХТЗ) (степень деацетилирования ~75%,  $M_n=1.2 \times 10^5$ ), ферментный препарат «Лидаза», представляющий собой группу ферментов под общим названием гиалуронидазы, и антибактериальный препарат – антибиотик амикацин, находящийся в двух солевых формах – амикацин хлорид и амикацин сульфат. Пленки хитозана получали методом полива раствора полимера на поверхность стекла. В качестве растворителя использовали уксусную кислоту с концентрацией 1 г/дл. Вискозиметрические исследования проводили согласно стандартной методике на вискозиметре Уббелодде при 25°C. Антибактериальный препарат, предварительно растворенный в небольшом количестве воды, вносили непосредственно в раствор ХТЗ на стадии формирования пленки. Степень ферментативной деструкции ХТЗ оценивали по разнице значений его характеристической вязкости, определенной в ацетатном буфере с  $pH=4,5$ , определенной до и после экспозиции пленочного образца с ферментным препаратом в течение 1 часа. Концентрация ферментного препарата в растворе, контактирующем с хитозановой пленкой – 5 мас.%, по отношению к массе ХТЗ.

Обнаружено, что введение антибактериальных препаратов влияет на ХТЗ двояким образом. Во-первых, добавление антибиотиков к ХТЗ сопровождается уменьшением его характеристической вязкости, что свидетельствует об уменьшении размеров макромолекулярного клубка ХТЗ. Во-вторых, пленочные образцы ХТЗ, с включенными лекарственными препаратами, проявляют более высокую устойчивость к процессу ферментативной деструкции. При этом, пленки ХТЗ-амикацин сульфат характеризуются большей устойчивостью к процессу биоразложения, нежели аналогичные по составу пленки ХТЗ-амикацин хлорид. Возможной причиной наблюдаемых изменений может быть уменьшение доступности звеньев ХТЗ для взаимодействия с ферментным препаратом вследствие ухудшения качества растворителя (а следовательно и увеличения плотности упаковки звеньев ХТЗ в пленке), вызванного добавлением посторонних электролитов.

Таким образом, введение в пленочные образцы ХТЗ антибактериальных препаратов приводит к повышению их устойчивости к воздействию ферментов, а соответственно увеличению сроков службы защитного покрытия на ране.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к №02.740.11.0648)

**Комплексы пектина с кислород- и азотсодержащими фармакофорами и их свойства**

**Тарасова А.В., Зарипова А.З.**

*Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: tarasova-xtf@yandex.ru*

Одним из важнейших продуктов растениеводства, обладающим высокой биологической активностью, является пектин. Физиологическая ценность пектина состоит в том, что он способствует нормальному протеканию биохимических процессов и предотвращению негативного воздействия токсикантов на организм человека, т.к. проявляет способность сорбировать и прочно удерживать различные вещества, являясь средством доставки биологически активное вещества к мишени. В связи с этим, актуальной задачей является получение биоразлагаемых комплексов пектина с рядом фармакологически активных соединений с целью пролонгированности их действия и снижения токсичности.

В настоящей работе изучено комплексообразование нативного и дезацетицированного яблочного пектина с метилурацилом, триптофаном, никотиновой, аскорбиновой и 5-аминосалициловой кислотами. Комплексы получали при комнатной температуре сливанием водных растворов.

Образование комплексов подтверждали УФ-спектроскопией. Методами изомольных серий и мольных отношений определены константы устойчивости комплексов триптофана, никотиновой и 5-аминосалициловой кислот, метилурацилом с нативным и дезацетицированным яблочным пектином, которые равны  $(2,65 \pm 0,8) \cdot 10^4$ ,  $(2,83 \pm 0,5) \cdot 10^3$ ,  $(2,80 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ,  $(3,91 \pm 0,3) \cdot 10^4$  и  $(1,74 \pm 0,4) \cdot 10^6$ ,  $(1,76 \pm 0,2) \cdot 10^5$ ,  $(3,50 \pm 0,5) \cdot 10^4$ ,  $(3,80 \pm 0,7) \cdot 10^5$  соответственно, и установлен состав комплексов. Константы устойчивости фармакофоров с дезацетицированным пектином имеют более высокие значения по сравнению с нативным. Доказано, что каждая структурная единица пектина в комплексе взаимодействует с молекулой фармакофора в соотношении 1:1.

Методом седиментации для комплекса пектина с никотиновой кислотой установлено, что молекулярная масса образующегося комплекса вдвое превышает таковую для единичной субъединицы, т.е. введение фармакофора способствует межмолекулярному связыванию молекул пектина.

Анализ микроструктуры комплексов яблочного пектина с никотиновой кислотой и метилурацилом методом световой микроскопии показывает, что образуются комплексы с наноразмерной упорядоченной структурой. В противоположность никотиновой кислоте и урацилу, триптофан и 5-аминосалициловая кислота не оказали структурирующе-организующего воздействия на матрицу. Образование комплексов – хаотично. По-видимому, для триптофана это объясняется дезактивированием карбоксильной группы за счёт образования цвиттер-иона, а для аминосалициловой кислоты – основность амино-функции недостаточно ярко выражена и комплексообразование идёт только по СООН – группе.

Таким образом, различными методами определен состав комплексов яблочного пектина с фармакофорами, который соответствует 1:1. Также показано, что для образования организованной наноструктурной поверхности матрицы необходимо, чтобы комплексообразователь выполнял роль бидентантной компоненты.

Осуществлено насыщение комплекса яблочного пектина с никотиновой кислотой молекулярным йодом, установлен тип взаимодействия.

**Слова благодарности**

Автор выражает признательность д.х.н., проф. Куковинец О.С. за помощь в постановке задачи и выполнении работы.

**Влияние лигандного окружения металла в металлокомплексах рутения на процесс полимеризации метилметакрилата**

**Тюрмина Е.С., Гришин И.Д.**

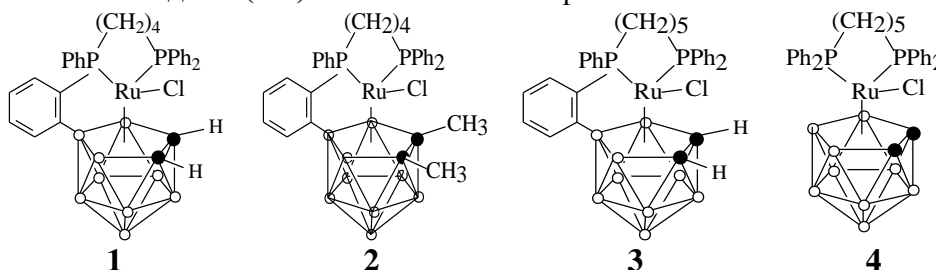
*Аспирант*

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, корп.5.*

*E-mail: turmina@ichem.unn.ru*

Разработка эффективных систем для целенаправленного получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками является важной задачей химии полимеров. Комплексные соединения переходных металлов, в которых атом металла способен легко и обратимо изменять свою степень окисления являются перспективными регуляторами роста полимерной цепи по механизму с переносом атома. Высокую эффективность в рассматриваемом процессе проявляют производные рутения с разными органическими и неорганическими лигандами.

С целью выяснения влияния структуры металлокомплекса на процесс полимеризации MMA нами изучены особенности протекания процесса, катализируемого различными рутенакарборанами, отличающимися друг от друга карборановым и дифосфиновым лигандами (**1-4**) в сочетании с алифатическими аминами:



Установлено, что система на основе комплекса **1**, алифатического амина (изопропиламин, диэтиламин, трибутиламин) и четыреххлористого углерода способна проводить полимеризацию MMA при 80°C в контролируемом режиме. Процесс сопровождается линейным увеличением молекулярной массы полимера с возрастанием степени превращения MMA. Полидисперсность образцов находится на уровне 1,3-1,5 и несколько снижается с конверсией, что подтверждает контролируемый характер процесса. Следует отметить, что полимеризация полностью завершается за достаточно короткий промежуток времени, порядка 25-30 ч даже при использовании низких концентраций катализатора (0,01 мол.%).

Показано, что применение в качестве катализатора металлокомплекса **2**, содержащего при атомах углерода карборанового лиганда метильные заместители приводит к неконтролируемой полимеризации MMA. Полученные образцы характеризуются высокими значениями коэффициента полидисперсности полимера (1,7-1,9) и значением молекулярной массы, не зависящим от конверсии. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями, создаваемыми метильными группами при атомах углерода.

Следует отметить, что увеличение длины метиленового мостика в дифосфиновом лиганде практически не влияет на параметры протекания процесса. Использование в качестве катализаторов соединений **3** и **4** приводит к контролируемой полимеризации MMA. В отдельном эксперименте показано, что в условиях полимеризации соединение **4** полностью превращается в металлокомплекс **3**. И, по-видимому, именно комплекс **3** катализирует процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», № 16.740.11.0593)

**THE POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS AT THE PRESENCE OF ACTIVE CATALYST – COMPLEX PVP- $Me^{n+}$**

*Feshchur Ch.I., Gnatchuk N.M., Glushyk A.S., Grytsenko A.N.*

*postgraduate; postgraduate; student; associate professor*

*National university "Lvivska polytechnica", Lviv, Ukraine*

[ogryts@gmail.com](mailto:ogryts@gmail.com)

Co-polymers of polyvinylpyrrolidone (PVP) with (meth)acrylic esters, that are successfully using in biomedical, pharmaceutical and other branches of human activity are obtaining today by traditional methods of thermoinitiated, photo- and irradiation polymerization in block and solution with initiators of peroxide type usage. Such methods are characterized as multiphase and continuous processes (3.. .48 hours).

It was found by investigations carried out the possibility of catalytic polymerization of PVP-(meth)acrylate compositions under room temperatures with salts of change valency metals usage. The most effective catalysts for polymerization of such systems are salts of  $Fe^{n+}$ . The kinetics of polymerization of PVP - 2-oxyethylenemethacrylate (OEMA) compositions, containing iron (II, III) sulfates in water, dimethylsulfoxide and their mixture (dimexide) is investigated. The kinetics of polymerization in block have not been investigated through high reactivity of compositions (reaction with practically complete monomer exhausting under room temperature, dependently on components ratio, is finished after 2...5 min). Thanks to kinetic investigations the possible mechanism of polymerization reaction of (meth)acrylates on polymer matrix with PVP, initiated by change valency metals ions can be offered. It includes the electron exchange between monomer and catalyst with ton-radicals formation, that can initiate the further chain growth as by ion so by radical mechanism. At presence of inhibitors of radical processes reaction only partially decelerates, and for initiation by peroxides it is stopped - this fact also confirm such reaction scheme. On the other side, such process is possible only at PVP presence, which obviously plays the important role in electron transfer by means of found before charge transfer complex. The effective catalytic systems are selected, the main kinetic parameters are calculated (reaction orders, rate constants, activation energies).

The results of OEMA polymerization kinetics investigations at PVP presence, initiated by  $Me^{n+}$ , allow to suggest the passing of reaction with transfer of kinetic chain on PVP macromolecule and formation of graft crosslinked polymer. The structure of copolymers and structural parameters of their spacing are investigated. Interrelation between reaction chemism, structure and properties of synthesized polymer; is found.

The influence of nature and quantity of filler on compositions life time length, technological and operating properties of polymers is investigated and it's determined the possible fields of their application. It's offered the effective method of PVP copolymers obtaining, that allows to combine synthesis with simultaneous article formation in usual conditions without complicated equipment.

**Применение метода спиновой ловушки к изучению кинетики элементарных стадий  
в полимеризации с обратимой передачей цепи**

**Филиппов А.Н., Баскаков А.А.**

*Аспирант студент*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
artem.baskakov@gmail.com*

В последние десятилетия активно разрабатываются различные подходы к решению задачи синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и необходимой структурой макромолекул в рамках радикальной полимеризации. Одним из наиболее эффективных методов получения полимеров с заданными свойствами является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация), однако механизм процесса и его кинетические особенности до сих пор являются предметом активной дискуссии в литературе. Более того, значения констант скоростей элементарных стадий ОПЦ-полимеризации для большинства систем остаются неизвестными.

В нашей работе предложен новый подход к исследованию кинетики и механизма элементарных реакций ОПЦ-полимеризации методом ЭПР с использованием 2-метил-2-нитропропана, который в условиях нашего эксперимента выполняет функции фотоинициатора и спиновой ловушки.

В ходе работы была исследована кинетика модельной реакции трет-бутильного радикала с низкомолекулярными и полимерными ОПЦ-агентами на основе дитиобензоатов и тритиокарбонатов; определены константы элементарных стадий присоединения (замещения) и фрагментации.

Был проведен сравнительный анализ активности полимерных агентов обратимой передачи цепи, различающихся природой уходящей высокомолекулярной группы.

Впервые изучена зависимость константы скорости присоединения (замещения) от длины цепи в модельной реакции трет-бутильного радикала с полимерными ОПЦ-агентами различной природы (стирол, акрилаты и др.) на основе дитиобензоатов и тритиокарбонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00640).

**Получение малотоксичных полимер - мономерных материалов**

**Хромьяк У.В.**

*сотрудник, кандидат технических наук*

*Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности*

*Львов, Украина*

*ulanajukovska@gmail.com*

Современное развитие науки и технологий требует создания новых полимерных материалов, которые имели соответствующий комплекс специальных свойств: высокую адгезию к подкладкам разной природы, достаточно высокие физико - механические, теплофизические и селективно - сорбционные свойства. К ним следует отнести клеевые малотоксичные полимер - мономерные композиции медицинского и общетехнического назначения. Полимер - мономерные малотоксичные композиции, которые способны полимеризации без инициатора при комнатной температуре во влажной среде и имеют высокую адгезию к субстратам разной природы, находят широкое использование в медицине, а именно в стоматологии как компоненты пломбировочных материалов, защитных покрытий, тонирующих лаков, а также для изготовления и ремонта зубных протезов.

Исследовано, что повышенную иницирующую способность относительно мономеров (мет)акрилового ряда имеют привитые кополимеры поливинилпирролидону. Кополимеры синтезировали на основе поливинилпирролидона (ПВП) и метилметакрилата (ММА) эмульсионной полимеризацией. Установлены закономерности эмульсионной полимеризации метилметакрилата в присутствии ПВП, выявлено влияние концентрационных факторов и температуры процесса на скорость полимеризации и предельную степень превращения.

Синтезированные привитые кополимеры ПВП были использованы в качестве полимерной матрицы для получения ММА - кополимерных композиций, которые утверждаются блочной полимеризацией. Полимеризацию ММА в присутствии синтезированных кополимеров проводили при разном соотношении мономерной и полимерной фаз с использованием комономеров и неорганических наполнителей. Установлено, что условия подготовки полимерной матрицы существенно влияют на ее активность во время полимеризации ММА в композиции.

Следует обратить внимание на то, что во время утверждения композиций в исследуемых условиях в зависимости от природы мономерной фазы, соотношения между фазами, наличия наполнителя можно различить за физико - химическими свойствами ряд стадий: песочная, липкая, вязкая и полное отвердевание. Эти стадии отличаются разной пластичностью, текучестью, липкостью, содержанием остаточного мономера. Разработанные технологические рекомендации в зависимости от дальнейшего использования композиций. Для клеев время перемешивания должно быть не больше 2 - 2,5 мин., для шпаклевок - 3 - 4 мин., для компаундов - 5 - 6 мин.

Полученные результаты кинетических исследований показывают, что существует возможность разработки мономер - полимерных композиций, способных полимеризации при комнатной температуре без традиционных инициаторов радикальной полимеризации. Реакция происходит с высокой скоростью и с достаточно высоким уровнем конверсии без использования промоторов аминного типа, активаторов, ускорителей.

Полученные модифицированные материалы на основе разработанных ММА - кополимерных композиций отмечаются достаточно высокими эксплуатационными свойствами, такими как поверхностная твердость, теплостойкость, прочность клеевого соединения к подкладкам разной природы.

**Чащин И.С. аспирант**

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия.*

В настоящее время разработка новых способов создания биосовместимых плёнок и покрытий является актуальной задачей. Перспективным материалом, позволяющим улучшать био- и гемосовместимость таких изделий, является хитозан и его производные [1]. Хитозан представляет собой биосовместимый полимер с антимикробной активностью, что делает его уникальным материалом для использования в качестве одного из основных компонентов различных гемостатических изделий, в том числе раневых повязок, морфология которых представляет собой композитные полимерные плёнки или губки. Подобные же материалы применяются также для восстановления кожного покрова человека, вызванного механическим повреждением или ожогом [1]. Известно, что в хитозановом растворе после добавления прекурсора серебра образуются стабилизированные наночастицы серебра [2]. Получение хитозановых плёнок с внедрёнными наночастицами серебра с последующим анализом их структуры позволяет установить взаимосвязь структуры и основных функциональных свойств, являясь интересной научной задачей. Применение хитозановых плёнок и губок с наночастицами серебра регулируемого размера и состава позволит оптимизировать и усилить антимикробную активность местных гемостатических и ранозаживляющих медицинских изделий.

На первом этапе нашего исследования мы получали плёнки поливом из растворов хитозана различной молекулярной массы в уксусной кислоте и серебросодержащей соли. В дальнейшем были получены хитозановые плёнки из растворов хитозана и прекурсора в угольной кислоте под высоким давлением [3]. Структура обоих типов плёнок была исследована методами РДА и ПЭМ. Мы стремились к достижению следующих целей: получение стабилизированных наночастиц серебра, количественный анализ морфологии полученных ПЭМ изображений срезов, оценка и детектирование бактерицидных свойств плёнок, сопоставление с результатами структурных исследований.

Результаты наших исследований включают ряд ПЭМ изображений срезов полученных плёнок, рентгенограммы пленок. Проведенный анализ ПЭМ изображений позволяет делать заключение о наличии стабилизированных наночастиц по всему объёму плёнок. Количественный анализ размеров наночастиц дал основания сделать прогнозные предположения о наличии у данных образцов антимикробной активности. Действительно, в дальнейшем плёнки прошли испытания на бактерицидность, в которых было показано ингибирование роста колоний бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, что свидетельствует о выраженной антимикробной активности полученных материалов

#### **Литература**

1. M. Rinaudo, Prog. Polym. Sci, v.31, pp.603–632 (2006).
2. Wei D, Qian W, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.62, pp.136–142 (2008).
3. Sakai Y, Hayano K, Yoshioko H, Fujieda T, Saito K, Polymer J, v. 34(3), pp 144—148.(2002).

**Исследование свойств композитов на основе полиакрилонитрила и многостенных углеродных нанотрубок**

**Чеботаева Г.С.<sup>1</sup>, Беркович А.К.<sup>2</sup>, Сергеев В.Г.<sup>2</sup>**

*Магистрант 2 г/о*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

*E-mail: gchebotaeva@gmail.com*

В настоящее время создание новых прекурсоров для углеродного волокна с улучшенными свойствами привлекает всё большее внимание исследователей. Так было показано, что армирование волокон полиакрилонитрила одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ) приводит к значительному улучшению свойств. Композитные волокна обладают высокой прочностью, электропроводностью, низкой плотностью, инертностью к растворителям, термической стабильностью и низким коэффициентом усадки [1], что делает данный материал перспективным прекурсором для создания углеродного волокна. Однако синтез ОСУНТ сопряжен со значительными трудностями, которые делают материал на их основе слишком дорогостоящим.

При этом многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) более доступны, дешевы и лишь немногим уступают ОСУНТ в качестве армирующего материала. Поэтому целью данной работы стало получение и исследование композитов на основе полиакрилонитрила и многостенных углеродных нанотрубок.

В рамках данной работы были получены композитные плёнки ПАН/МСУНТ различного состава (0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 2 и 2,4 масс. % МСУНТ).

Полученные образцы были исследованы методами ТГА и ДСК (на воздухе и в инертной атмосфере). Все образцы характеризуются 50-60% потерей массы при отжиге в инертной атмосфере. При нагревании образцов на воздухе температура и площадь первого пика на кривой ДСК, соответствующего циклизации полиакрилонитрила, уменьшается с увеличением содержания нанотрубок, затем увеличивается скачком на 0,75 масс. %, что говорит о сильном взаимодействии между МСУНТ и полимером. Скачкообразное изменение свойств композита позволяет сделать вывод о том, что в районе 0,75 масс. % находится точка перколяции. Данный вывод подтверждают проведенные исследования кристалличности образцов методом РФА, а также полученные в группе ранее результаты реологических исследований.

1. Guo, H.; Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Minus, M.; Kumar, S., Structure and properties of polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite films. *Polymer* 2005, 46, (9), 3001-3005.



Новые термотропные жидкокристаллические алкиленароматические полиэфиры с нелинейными гетарилсодержащими мезогенами

Черниенко А.В.<sup>1</sup>, Рудая Л.И.<sup>1</sup>, Рамиш С.М.<sup>1</sup>, Шаманин В.В.<sup>2</sup>, Андреева Л.Н.<sup>2</sup>

Аспирант

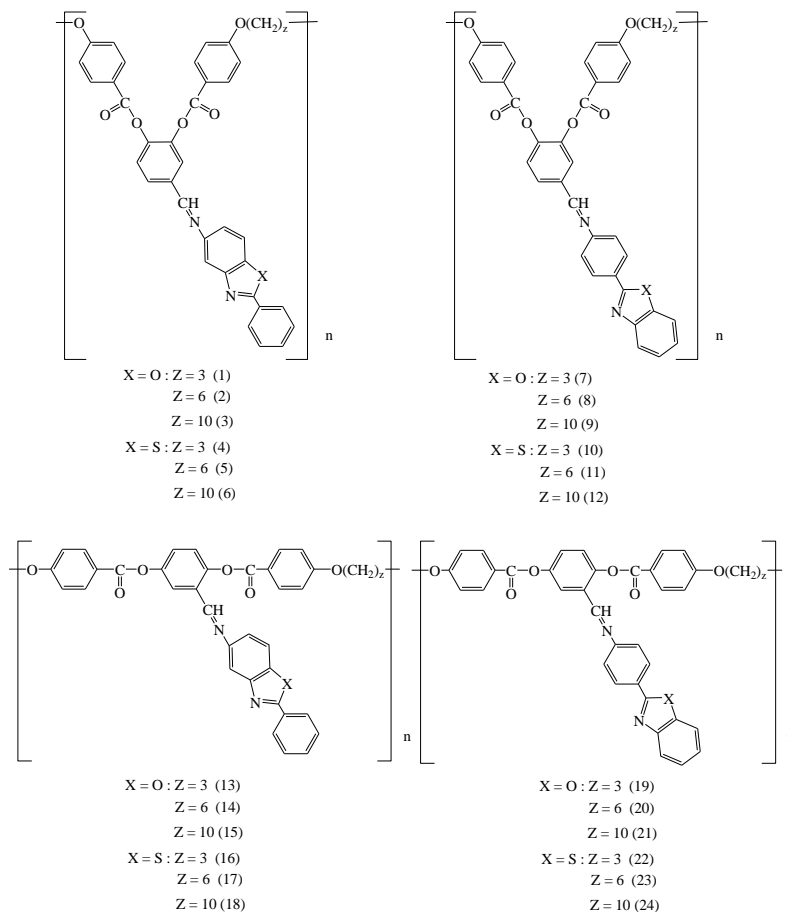
<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, лаборатория механизмов полимеризации и синтеза полимеров, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [a.v.chernienko@rambler.ru](mailto:a.v.chernienko@rambler.ru)

Работа посвящена синтезу новых азотсодержащих мономеров, получению на их основе алкиленароматических полиэфиров со сложной пространственной конфигурацией мезогенных фрагментов и исследованию их способности к самоорганизации с образованием термотропной жидкокристаллической (ЖК) фазы.

Описан синтез и изучены серии новых полиэфиров, основные цепи которых состоят из нелинейных жестких фрагментов сложной микроархитектуры – Y- и T-образной формы, соединенных различными спейсерами. Оказалось, что в сравнении с термотропными полиэфирами родственного строения со стержнеобразными мезогенами, в новых полимерах наблюдается снижение температуры перехода в ЖК состояние более чем на 100 градусов и расширение диапазона существования мезофазы на несколько десятков градусов.



Чистота полученных соединений контролировалась методом ТСХ, структура мономеров и полиэфиров подтверждена данными ИК-, <sup>1</sup>H - и <sup>13</sup>C - ЯМР спектрами, а состав – данными элементного анализа.

Исследование мезоморфных превращений полученных полиэфиров, проведенное с помощью метода поляризационной оптической микроскопии, показало, что ЖК свойства синтезированных полиэфиров определяются как длиной спейсера, так и структурным типом мезогена (Y -, T - образный), а также положением азометиновой группы по отношению к бензольному фрагменту и природой гетероатома.

**Исследование возможности применения растворов полимеров в качестве агентов нефтевытеснения в пластовых условиях месторождений юго-западной Якутии**

Шилова Ю.Э.<sup>1</sup>, Федорова А.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>-Студент

<sup>2</sup> – ведущий научный сотрудник, канд.техн.наук,

<sup>1</sup> –Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, биолого-географический факультет, Якутск, Россия

<sup>2</sup> - Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

*E-mail:* [yulia\\_shilova@mail.ru](mailto:yulia_shilova@mail.ru)

Истощение крупных нефтяных месторождений, обусловленное постоянным снижением добычи нефти из высокопродуктивных залежей, как в карбонатных, так и терригенных коллекторах, а также существенное снижение прироста разведанных запасов, способствуют вводу в эксплуатацию небольших месторождений углеводородов, таких как месторождения Юго-Западной Якутии. Характерной особенностью месторождений нефти и газа Юго-западной Якутии, являются специфические термобарические параметры: аномально низкие пластовые температуры (11°C) и высокая степень минерализации пластовых вод (до 400 г/л).

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры разных типов: ионогенного (карбоксиметилцеллюлоза) и неионогенного (полиэтиленгликоль). Установлено, что растворы вытеснения химически совместимы с высокоминерализованными пластовыми водами хлоркальцевого типа. Так, при совмещении растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с модельной пластовой водой (минерализация 400г/л) максимальное изменение динамической вязкости составляет 24 и 14% соответственно.

Нефтевытесняющие свойства растворов полимеров определялись на установке УИПК – 02М, входящей в исследовательский комплекс АКМ, в соответствии с ГОСТ 26450.2-85 при температуре 10°C. При определении фильтрационных характеристик использовалась искусственная модель пористой среды – прессованный песчаник.

В результате проведенных исследований нефтевытесняющих свойств растворов полимеров в широком диапазоне концентраций в имитированных условиях низких пластовых температур установлено, что эффективность полимерного заводнения определяется реологическими характеристиками полимерных растворов и не зависит от типа полимера (рис.1). Так, растворам ПЭГ (30 г/л) и КМЦ (7 г/л) соответствуют одинаковые значения как КИН (61%), так и динамической вязкости (2,1 мПа/с).

Показано, что по реологическим характеристикам существует оптимум, соответствующий максимальному уровню КИН, наибольший эффект при вытеснении обеспечивается в тех случаях, когда величина соотношения вязкостей нефти и полимерного агента находится в пределах от 4,1 до 5,7.

С технологической точки зрения основным требованием к используемым в нефтедобыче полимерным растворам, является стабильность растворов полимеров с течением времени. Стабильность полимерных растворов во времени оценивалась путем измерения вязкости растворов полимеров и их смесей с пластовой водой при 10 и 20°C, затем по истечении 10, 30, 60 и 100 суток. Изменение динамической вязкости растворов полимеров составляет 9-15% при максимальном времени выдержки. Установлено, что все исследованные растворы вытеснения отличаются достаточной стабильностью реологических характеристик во времени.

Таким образом, для выбора раствора вытеснения в условиях, отягощенных высокой минерализацией пластовых вод, прежде всего, необходимо определить химическую совместимость растворов полимеров с пластовыми флюидами, а эффективность применения метода будет определяться реологическими характеристиками полимерных растворов, а именно оптимальным соотношением вязкостей нефти и раствора вытеснения.

**Стабилизация наночастиц металлов в матрице карбоксиметилхитина в присутствии антиоксидантов растительного происхождения**

**Широкова Людмила Николаевна<sup>1</sup>**

*Аспирант*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
лаборатория химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров,*

*Москва, Россия*

*E-mail: ksandra9@rambler.ru*

Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (далее карбоксиметилхитин) является нетоксичным, биоразлагаемым, совместимым с большинством биологических систем полимером. Благодаря этим свойствам, карбоксиметилхитин нашел широкое применение в пищевой промышленности, в медицине, в производстве косметики, в сельском хозяйстве, в биотехнологии.

Целью данной работы было исследование возможности получения стабильных макромолекулярных систем на основе карбоксиметилхитина (КМХ) и наночастиц серебра (НЧС). Для проведения этого исследования был использован мицеллярный раствор НЧС, полученный радиационно-химическим путем в обратных мицеллах анионного ПАВ (АОТ – бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия) [1].

Получение водной дисперсии НЧС из их мицеллярного раствора в изооктане связано с некоторой потерей частиц вследствие протекания побочных процессов, в частности, окисления. Учитывая это, был разработан подход, позволяющий переводить НЧС из их мицеллярных растворов в изооктане непосредственно в водный раствор полимера-КМХ путем проведения обработки ультразвуком гетерофазной системы [2]. С целью повышения устойчивости НЧС в макромолекулярную систему вводили антиоксиданты (АО) растительного происхождения, такие как галловая кислота – 3,4,5-триоксibenзойная кислота (ГК) и производное ГК – метиловый эфир галловой кислоты (МеГК).

Показано, что в присутствии АОв в системе КМХ-НЧС-АО, образовавшейся после санирования, растет величина оптической плотности ( $\lambda_{\max} = 420$  нм), характерная для НЧС, в то время как в отсутствие АОв наблюдалось некоторое снижение величины оптической плотности НЧС во времени. Причем, в присутствии в системе МеГК (по сравнению с ГК), отмечено значительное усиление эффекта стабилизации НЧС в матрице КМХ, что обусловлено различной природой заместителей в карбоксильной группе. Поскольку, группа  $-\text{CH}_3$  проявляет выраженный электронодонорный характер, то наличие такого заместителя в МеГК способствует усилению плотности заряда на карбониле, который, как известно, участвует в стабилизации наночастиц металлов в различных макромолекулярных системах.

Таким образом, показано, что наибольшая стабилизация НЧС в матрице производного хитина карбоксиметилхитина может быть достигнута введением в качестве антиоксиданта метилового эфира галловой кислоты.

### **Литература**

1. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Алексеев А.В., Хайлова Е.Б., Володько В.В. Радиационно-химический синтез наночастиц металлов. // Нанотехника. 2005. No. 4. С. 105-110.
2. Александрова В.А., Широкова Л.Н., Доночкина А.С., Вихорева Г.А. Возможные пути стабилизации наночастиц металлов в матрице карбоксиметилхитина. // Материалы десятой международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Нижний Новгород.– М.: ВНИРО, 2010. С.10-13.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность, в.н.с., к.х.н. Александровой В.А. за помощь в подготовке тезисов.

**Коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ, используемых в синтезе функциональных монодисперсных полимерных суспензий**

**Шрамкова А.Н.<sup>1</sup>, Пронько И.В.<sup>1</sup>, Салихов Т.Р.<sup>2</sup>, Злыднева Л. А.<sup>1</sup>**

*студент 5 курса, студент 6 курса, аспирант, аспирант*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева<sup>1</sup>, Москва, Россия. ФГУП «ГНИИХТЭОС»<sup>2</sup>, Москва, Россия.*

*E-mail: [alishka713@rambler.ru](mailto:alishka713@rambler.ru), [irina.pronko@yandex.ru](mailto:irina.pronko@yandex.ru), [salikhov\\_timur@mail.ru](mailto:salikhov_timur@mail.ru), [lu.mitxt@gmail.com](mailto:lu.mitxt@gmail.com).*

Монодисперсные функциональные полимерные микросферы используются в качестве носителя биолиганда при создании иммунодиагностических тест-систем. Преимущество их выбора в сравнении с природными объектами определяется выбором необходимого диаметра полимерных частиц, природой функциональных групп и биолиганда, а также их устойчивостью в среде, в которой проводят иммунохимическую реакцию.

Анализ литературных данных показал, что в иммунологических исследованиях целесообразно использовать частицы со структурой ядро-оболочка. Для выбора условий синтеза функциональных монодисперсных полимерных микросфер (диаметр, распределение частиц по размерам) необходимо знать коллоидно-химические свойства используемых ПАВ. В данном исследовании в качестве ПАВ использовали  $\alpha,\omega$ -бис[10-карбоксидецил]полидиметилсилоксан (КС(СООН)) с карбоксильными группами,  $\alpha,\omega$ -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксан (Пента-81) с гидроксильными группами,  $\alpha,\omega$ -бис[глицидоксипропил]полидиметилсилоксан КС(СНСН<sub>2</sub>О) с эпоксидными группами и ( $\alpha,\omega$ -бис[3-аминопропил]полидиметилсилоксан) КС(НН<sub>2</sub>) с аминогруппами.

Исследования были начаты с определения состава и чистоты кремнийорганических ПАВ посредством  $H^1$  и  $Si^{29}$  ЯМР - спектроскопии. Анализ спектров показал, что исследуемые кремнийорганические ПАВ можно рассматривать как индивидуальные вещества.

Проведено исследование изменения межфазного натяжения в зависимости от температуры и концентрации ПАВ. С увеличением температуры до температуры полимеризации межфазное натяжение снижается до 16 мДж/м<sup>2</sup>. Для определения площади, занимаемой одной молекулой кремнийорганического ПАВ на поверхности полимерных частиц, была построена изотерма межфазного натяжения. Методом Ленгмюра–Блоджетт были определены значения площадей, занимаемых одной молекулой кремнийорганического ПАВ: 72, 75, 84, 88 Å<sup>2</sup> для КС(НН<sub>2</sub>), КС(СООН), КС(СНСН<sub>2</sub>О) и Пента-81 соответственно. Монослои были визуализированы методом угла Брюстера при различных степенях сжатия. Таким образом, природа функциональных групп силоксановых ПАВ схожего строения практически не влияет на площадь, занимаемую одной молекулой.

**Шунгит – инновационный активатор серной вулканизации композиций на основе этиленпропилендиеновых каучуков в отсутствие оксида цинка при разработке рецептур РТИ специального назначения**

*Глебова Юлия Александровна*

*Аспирант*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, факультет Химии, физики и технологии переработки полимеров, Москва, Россия*

*E-mail: glebova88@gmail.com*

В настоящее время в качестве активатора серной вулканизации используется оксид цинка. Несмотря на ведущую роль цинка в химии серной вулканизации каучуков, возникают вопросы, связанные с токсичностью его содержащих отходов. Современные исследования направлены в сторону снижения и рационализации содержания оксида цинка при производстве шин и РТИ [3].

В работе впервые показана возможность использования шунгита в качестве принципиально нового минерального активатора серной вулканизации неполярных этиленпропилендиеновых (ЭПДК) каучуков различного состава. Ранее сообщалось о возможности применения шунгита в этой роли для бутадиен-нитрильных каучуков [1]. Крайне важно было проверить действие шунгита как активатора в неполярных вулканизатах на основе ЭПДК. Впервые было продемонстрировано его применение на этих системах [2]. Деформационные зависимости наполненных вулканизатов оптимального состава показали, что вулканизаты с шунгитом обладали большей эластичностью и меньшими напряжениями при заданных деформациях при сопоставимых или больших значениях разрывной прочности: ЭПДК (72% Этилен (Эт.), 1,2% этилиденнорборнен (ЭНБ)) ~26МПа (Шунгит (Ш)) и ~30МПа (ZnO); ЭПДК (61% Эт., 2,0% ЭНБ) ~24,5МПа (Ш) и ~22МПа (ZnO); ЭПДК (53% Эт., 2,7% ЭНБ) ~21МПа (Ш) и ~24МПа (ZnO). Проведен анализ данных динамических испытаний наполненных серных вулканизатов. Значения крутящих моментов; модулей накопления, модулей потерь и тангенсов угла потерь при двух температурах испытаний (50 и 80 °С) в зависимости от частоты и угла деформации выполнены на аппаратуре RPA – 2000. Эти данные, наряду с оценкой степени набухания вулканизатов, подтверждают наличие сетки химических и физических адсорбционных связей в вулканизатах с шунгитом.

\*\*\*

Обнаружено и подтверждено активирующее действие шунгита при серной вулканизации ЭПДК различного состава. Применение нового минерального активатора взамен стандартному приведет к существенному снижению стоимости конечных изделий без значительных технических и инженерных затрат и даст возможность получить принципиально новые материалы.

Работа выполнена при поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» по программе У.М.Н.И.К.

#### **Литература**

1. Шершнева В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров // Каучук и резина, 2008. №2. С. 12-14.
2. Шершнева В.А., Резниченко С.В., Глебова Ю.А., Силантьева Е. А. Сравнительная характеристика серных вулканизатов этилен-пропилен-диеновых эластомеров с применением оксида цинка и шунгита в качестве активаторов вулканизации. Часть 1 // Каучук и резина, 2011. №2. С.4-6.
3. Heidemen, G., Noordermeer, J.-W.M., Datta, R.N., Baarle, B.: Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds // Macromolecular Symposia, 2006. V.245-246(1). P.657-667.

**Синтез градиентных сополимеров винилового ряда методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи  
Юлусов Виталий Витальевич**

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
yulusov@yandex.ru*

Градиентные сополимеры представляют собой новый класс материалов, для синтеза которых необходимо соблюдение двух ключевых условий: изменение состава мономерной смеси в ходе полимеризации и одинаковые условия роста каждой цепи. Последнее условие соблюдается в случае живой ионной и псевдоживой радикальной полимеризации.

Наиболее универсальным методом, который охватывает большое число мономеров и не требует особых условий проведения процесса, является псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). К настоящему времени изучены лишь немногие системы, которые при полимеризации данным способом позволяют получить градиентные сополимеры. Анализ литературных данных показывает, что систематических исследований свойств градиентных сополимеров и их специфики по сравнению со статистическими композиционно-однородными и неоднородными сополимерами, а также с блок-сополимерами не проводилось.

Настоящая работа посвящена разработке методик синтеза градиентных сополимеров методом ОПЦ-полимеризации на основе мономерных пар с разной реакционной способностью (стирол - н- и трет-бутилакрилат, винилацетат - н- и трет-бутилакрилат) и изучению влияния степени градиентности на их свойства. В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтретиокарбонат. Ранее мы уже подробно изучили закономерности гомополимеризации указанных мономеров этим методом.

Установлено, что в широком интервале составов мономерных смесей для всех указанных пар сомономеров наблюдается линейный рост молекулярных масс с конверсией, а образующиеся сополимеры характеризуются низкими значениями коэффициента полидисперсности. Продукты реакции при введении в свежую порцию мономеров и инициатора способны выполнять функцию ОПЦ-агентов. Все это свидетельствует о псевдоживом характере процесса.

Методом ИК-спектроскопии было изучено изменение состава сополимера с конверсией. Показано, что содержание менее активного сомономера растет с увеличением конверсии.

С использованием модельного эксперимента было установлено положение третиокарбонатной группы в цепи макромолекулы.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о градиентном строении полученных сополимеров.

Таким образом, в нашей работе были впервые определены оптимальные условия для синтеза градиентных сополимеров на основе перечисленных выше мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00640).

**Подсекция «История химии»**

**Состав жюри**

**Председатель:** к.х.н., ст.преп. Богатова Татьяна Витальевна

**Жюри:** к.х.н., ст.н.с. Баум Е.А.

н.с. Быстрова Н.И. (Институт истории естествознания и техники РАН)

к.б.н., ст.н.с. Кривошеина Г.Г. (Институт истории естествознания и техники РАН)

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Педагогическая и общественная деятельность А.А. Тагер в Уральском  
государственном университете**

***Аникин Андрей Константинович***

*студент 5 курса*

*Уральский федеральный университет, Химико-технологический институт*

*Екатеринбург, Россия*

*E-mail: rsbf@mail.ru*

Наш доклад приурочен к 100-летию юбилею Анны Александровны Тагер – выдающегося ученого-химика и замечательного педагога Уральского государственного университета.

Анна Александровна в 1948 году пришла на кафедру физической химии Уральского государственного университета, где готовили специалистов по физической химии. Она выступает с предложением об открытии второй специализации – по физической химии полимеров. Ее предложение было принято, и такая специализация была открыта впервые в мире в Уральском государственном университете. Новое направление требовало спецкурсов, но учебников по физикохимии полимеров в 1949 году на русском языке не было. Используя свой опыт и знания, А.А. Тагер пишет первый учебник по полимерам на русском языке – «Растворы высокомолекулярных соединений».

Параллельно с написанием книги она начинает научную работу. В 1957 году ей была присуждена ученая степень доктора химических наук. За время своей трудовой деятельности она подготовила 36 кандидатов и 4 докторов наук. Под ее руководством, в Уральском государственном университете была организована Всесоюзная конференция по растворам высокомолекулярных соединений. В 1958 г. она создала кафедру высокомолекулярных соединений, которой заведовала в течение 30 лет. Тагер была основателем уральской научной школы в области химии и термодинамики полимеров.

Она была не только выдающимся ученым, но и замечательным лектором. В 1979 году выходит ее статья «Что такое современная лекция», в которой она излагает требования к лекции, в основе которых лежат принципы диалектики Гегеля. Сопоставляются требования Тагер с современными требованиями к лекциям.

Педагогическую и научную деятельность Анна Александровна совмещала с общественной работой. В течение 15 лет она была научным руководителем студенческого научного общества (СНО). После передачи руководства СНО другому преподавателю, она занималась учебно-методической работой, была председателем методической комиссии факультета и членом секции химии научного совета Минвуза СССР. Была одним из организаторов философских семинаров, на которых обсуждались философские проблемы естествознания, в частности химии.

Анна Александровна Тагер внесла большой вклад в развитие химического факультета Уральского государственного университета, и ее юбилей – еще один повод вспомнить об этом замечательном педагоге.



**История развития лазеров на парах органических соединений**

**Кузнецов Александр Сергеевич**

*аспирант*

*Химический факультет,*

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

*E-mail: shutdown@front.ru*

Изучение спектрально-люминесцентных свойств сложных органических молекул в газовой фазе было начато А.Н. Терениным [1], Б.С. Непорентом и Б.И. Степановым [2] в 1930-х гг. Впервые о наблюдаемом явлении усиления проходящего света в системах возбужденных молекул в газовой фазе сообщил В.А. Фабрикант в 1951 г. [3].

Открытие в 1966 г. П.П. Сорокиным и Дж. Лэнкардом (США), Ф.П. Шефером (ФРГ) и Б.И. Степановым и А.Н. Рубиновым (СССР) первого жидкостного лазера на органических соединениях (ЛОС) послужило толчком к развитию оптических квантовых генераторов [4].

В поиске новых активных сред в 1967 г. был совершен переход к твердотельным лазерам на органических соединениях [5], а в 1971 г. вышла работа Н.А. Борисевича и В.А. Толкачева [6] в которой обсуждалась возможность создания лазера на парах сложных органических соединений. Предложенная схема построения лазера была реализована в 1973 г. с применением в качестве активного вещества 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензола Н.А. Борисевичем [7] и Ф.П. Шефером [8]. Последовавшие в 1970-80 гг. исследования фотохимических процессов в газовой фазе, а также работы по поиску новых генерирующих молекул, позволили к 1984 г. довести КПД лазеров на парах органических соединений до 22%, достичь пикосекундной длительности импульса, перекрыть видимый диапазон излучения [9].

В связи с отсутствием активного практического применения, начиная с 1990-х гг. в исследовании лазеров на парах органических соединений наметился существенный спад. Полученные результаты фундаментальных исследований лазеров на парах органических соединений позволили продвинуться в лазерной спектроскопии сложных молекул, астрономии, медицине, светотехнике и исследованиях плазмы.

В настоящее время взамен использования сложных органических соединений в «чистом» виде ученые активно развивают исследование систем органических молекул, связанных с распределенными в газовой среде функционально диспергированными наночастицами.

**Литература:**

1. Теренин А.Н. // Acta Phys. Pol. 1936. **5**. P. 229.
2. Непорент Б.С., Степанов Б.И. // Успехи физических наук. 1951. **43**. С. 380.
3. Биберман Л. М. // Успехи физических наук. 1967. **93**. 4. С. 756.
4. Кузнецов А. С., Богатова Т. В., Ужинов Б. М. // Вестник МГУ, сер. Химия. 2012. **53**. 2. 133.
5. Кузнецов А. С., Богатова Т. В., Ужинов Б. М. // Вестник МГУ, сер. Химия. 2012. **53**. 3. 224.
6. Борисевич Н.А., Толкачев В.А. / Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Минск: ИФ АН БССР. 1971. С. 158.
7. Борисевич Н.А., Калоша И.И. Толкачев В.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. **19**. С. 1108
8. Steyer B., Schaefer F.P. // Optics Communications. 1974. **10**. P. 219.
9. Халиманович Д.М. / Дис. к-та физ. -мат. наук. Минск., 1984.

**История электрогравиметрии.**

**Ширинян М.А.**

*студент*

*Химический факультет*

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

*E-mail: [shirmark@hotmail.com](mailto:shirmark@hotmail.com)*

Электрогравиметрия берет начало в 1864 г., когда американец Уолкот Гиббс провел определение меди, осаждая ее из раствора сульфата электролизом на платиновом электроде и взвешивая осадок. Конец электролиза определяли по прекращению образования осадка с раствором сероводорода. Проверку проводили на небольшой порции раствора. Тогда метод назывался электроанализом, или электрохимическим анализом, или электролитическим анализом. Одновременно с ним работы по электрогравиметрии независимо вел Карл Луков в Германии, но его работа была опубликована чуть позже. От классической гравиметрии метод отличался тем, что фактически осадителем в нем был электрический ток, что впоследствии дало много преимуществ. Метод с самого начала оказался востребованным промышленностью, его использовали для анализа медных руд.

До 1880 г. внимание исследователей было в основном приковано к реакциям, протекающим в растворе, составу раствора. В это время пытаются создать селективные методики определения различных металлов. В 1878 г. была впервые применена анодная электрогравиметрия, когда марганец был выделен на положительном электроде в виде диоксида.

Важный шаг в развитии метода сделал А. Классен, который стал менять физические условия электролиза: источники тока, силу тока, температуру раствора. Он же издал первую монографию об электрогравиметрии «Количественный электроанализ», которая выдержала много переизданий.

Электролиз занимал несколько часов, и ученые стремились ускорить анализ. Помимо Классена, успехов в этом удалось достичь Н. Клобукову, который создал вращающийся анод, перемешивающий электролит.

В качестве новых электродов стали использоваться платиновые сетки (вместо тяжелых тиглей) и ртутный электрод, впервые примененный Гиббсом в 1880 г. Применение других электродов оказалось нецелесообразным.

Задачу селективности метода долгое время решали с помощью связывания мешающих элементов в комплексы. В 90-ые годы 19 в. М. Ле Блан и Г. Фрейденберг определили напряжения (потенциалы) разложения водных растворов солей многих металлов. Это позволило Г. Сэнду в 1906 г. начать проводить электрогравиметрическое определение при контролируемом потенциале, в ячейку был включен вспомогательный электрод. Это сразу решило проблему селективности и сделало возможным анализ сплавов и других сложных объектов.

Работы Сэнда стали последним крупным усовершенствованием в электрогравиметрии. В 20 веке электрогравиметрия была постепенно вытеснена более совершенными методами и сейчас редко применяется в аналитических лабораториях (только для анализа медных сплавов)[1].

**Литература**

1. Classen A. Quantitative analysis by electrolysis. New York, 1913

**Подсекция «Катализ»**

**Состав жюри**

**Председатель:** к.х.н., с.н.с. Смирнов Андрей Валентинович

**Жюри:** проф., д.х.н. Иванова И.И.

проф., д.х.н. Романовский Б.В.

с.н.с., к.х.н. Пономарева О.А.

с.н.с., д.х.н. Локтева Е.С.

с.н.с., к.х.н. Атякшева Л.Ф.

к.х.н., доцент Голубина Е.В.

**Стереоселективное окисление сульфидов до сульфоксидов пероксидом водорода с использованием хиральных аминокислот**

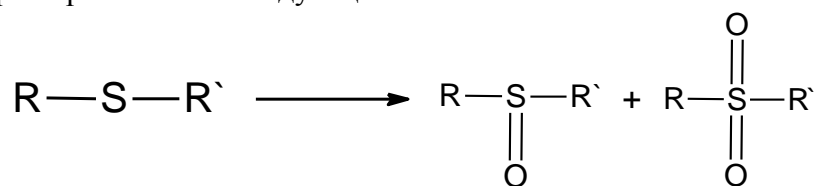
***Акопян А.В., Рахманов Э.В., Ощепков М.С.\****

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

*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
e-mail: [arvchem@yandex.ru](mailto:arvchem@yandex.ru)*

Хемоселективное получение хиральных сульфоксидов является важной задачей органической химии. Как известно, сульфоксиды являются полупродуктами при получении различных химических веществ, в том числе имеющих биологическую активность. В настоящее время основным синтетическим способом получения сульфоксидов является окисление соответствующих сульфидов. Для этой реакции актуальным является поиск оптимальных условий, использование наиболее доступных реагентов и достижение высоких хемо- и стереоселективности.

В работе окисление модельных органических сульфидов до сульфоксидов проводили пероксидом водорода в присутствии комплексов, образованных краун-эфирами и их аза-аналогами с оптически активными аминокислотами. Выбор аминокислот в качестве хирального компонента каталитической системы обусловлен их возможностью образовывать хиральные комплексы с краун-эфирами, а последние зарекомендовали себя как эффективные катализаторы пероксидного окисления сульфидов, которое протекает по следующей схеме:



Окисление проводилось в мягких условиях (40<sup>0</sup>С H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:сульфид = 2.4:1), действием пероксида водорода на модельные сульфиды, в этих условиях селективность реакции по сульфоксиду составляла более 90%. Продукты реакции анализировали методами газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР.

[1] Das R., Chakraborty D., Tetr. Lett. 51 (2010) 6255-6258.

[2] Rostami A., Akradi J., Tetr. Lett., 51 (2010) 3501-3503.

[3] Kumar S., Verma S. and oth., Tetr. Lett., 52 (2011) 3393-3396.

**Биметаллические палладий-серебряные катализаторы, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях**

*Аксенов И.А.*

*Аспирант 1 г/о*

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

*E-mail: [aksenov.ivan@gmail.com](mailto:aksenov.ivan@gmail.com)*

Гидрирование непредельных соединений является важным процессом в нефтехимической промышленности и тонком органическом синтезе. В реакциях гидрирования используются катализаторы, включающие в себя носитель и частицы металла. Традиционные методы получения нанесенных катализаторов, такие как осаждение, соосаждение, пропитка имеют ряд недостатков, например большой объем вредных отходов, дороговизна. Кроме того, с помощью классических методов сложно синтезировать катализаторы со строго заданными размерами активного компонента и составом катализаторов. В последнее десятилетие активно развиваются методы физического нанесения, как альтернатива классическим методам. Наиболее перспективным среди них является метод лазерной абляции.

В данной работе исследуются синтезированные с помощью метода лазерной абляции биметаллические палладий серебряные катализаторы. Для нанесения использовался KrF-лазер, 248 нм, длительность импульса ~20нс, 8000 импульсов, энергия лазера 50 мДж. Катализаторы были синтезированы на углеродном носителе. Катализаторы исследовались с помощью методов РФЭС, ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения. Активность катализаторов исследовалась в реакциях гидрирования фенилацетилена и изопрена. Показано, что полученные материалы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования непредельных углеводородов.

[1] S. Senkan, M. Kahn, *Cat. Today*. 117 (2006) 291-296.

[2] A.N. Shatokhin, A.N. Demidov, F.N. Putilin, M.N. Romyanceva, A.M. Gaskov, *Moscow University Bulletin*. 42 (2001) 167-171.

**Газофазное гидродехлорирование хлорбензола в присутствии PdCo/C катализаторов**  
**Антонова М.В.**

*Студент*

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

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

Хлорированные органические соединения являются одним из опаснейших видов органических загрязнителей из-за их экологического и биологического воздействия. Эффективным методом их переработки является каталитическое гидродехлорирование. Для увеличения активности катализаторов перспективно использовать биметаллические системы. Модификация активного компонента вторым металлом может влиять на селективность процесса газофазного гидродехлорирования, а также на время стабильной работы катализатора.

В работе методом пропитки синтезированы катализаторы с различным соотношением металлов в активном компоненте на активированном угле. Суммарное содержание металлов не превышало 3 масс.% (Pd:Co = 1:1; 1:1; 2:1 и 1,5:1,5). Из данных сканирующей электронной микроскопии установлено, что металлы равномерно распределены по поверхности катализаторов.

Методом температурно-программируемого восстановления показано, что палладий и кобальт на поверхности катализаторов PdCo/C находятся в тесном взаимодействии. Это подтверждается снижением температуры восстановления металлов в биметаллических катализаторах по сравнению с соответствующими монометаллическими. Так, температура восстановления палладия и кобальта из нитратов на поверхности 2%Pd1%Co/C составляет 115°C, что ниже по сравнению с монометаллическими системами. Восстановление на поверхности носителя кобальта происходит при 495°C, а палладия – при 180°C.

Каталитическую активность исследовали в реакции парофазного гидродехлорирования хлорбензола в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Реакцию проводили при фиксированной температуре от 50°C до 400°C до достижения постоянного значения конверсии хлорбензола. Продуктами реакции оказались бензол и циклогексан. Активность катализаторов рассчитывали по количеству превращенного хлорбензола, отнесенного к массе металла.

Установлено, что активность PdCo/C катализаторов при совместном нанесении металлов зависит от их соотношения: 1) Pd:Co = 1:1 - активность возрастает в интервале температур от 50°C до 150°C, остается постоянной при температурах 150°C - 250°C и при дальнейшем повышении температуры, каталитическая активность уменьшается; 2) Pd:Co = 1:2 – активность равномерно увеличивается с повышением температуры; 3) Pd:Co = 2:1 - активность катализатора не зависит от температуры.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (10-03-00372-а, 11-03-00820-а) и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-2917.2012.3).*

## ***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

### **Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C электрокатализаторы для низкотемпературных топливных элементов: синтез, структура, коррозионная стабильность и активность в реакции электровосстановления кислорода**

***Беленов Сергей Валерьевич***

*аспирант*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет», химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: [serg1986chem@mail.ru](mailto:serg1986chem@mail.ru)*

В качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах используются наночастицы Pt или ее сплавов, нанесенные на углеродный носитель с развитой поверхностью. В случае жидкофазного синтеза таких материалов природа компонентов и состав растворителя влияют на смачиваемость поверхности углеродного носителя и адсорбцию прекурсоров, на состав сольватных комплексов металлов и их Red/Ox потенциалы, а также на вязкость раствора и условия транспорта реагентов к частицам углерода. Целью данной работы было получение Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C наноматериалов методом боргидридного синтеза и выяснение влияния природы и состава водно-органического растворителя на их состав, структуру, электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК) и коррозионную стабильность в процессе эксплуатации.

Структура полученных материалов изучена методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Химический состав установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Методом БЭТ проведено определение удельной площади поверхности материалов и исследование распределения мезопор по размерам. Активность полученных материалов в РВК и их стабильность в процессе эксплуатации были изучены методами циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Площадь активной поверхности полученных катализаторов определялась методом циклических вольтамперограмм по количеству электрохимически десорбированного водорода или СО.

Показана принципиальная возможность управления структурой каталитических материалов посредством вариации состава двухкомпонентного растворителя и изменения природы неводного компонента (этиленгликоль, диметилсульфоксид, глицерин, ацетон, диметилформамид). Так, например, для Pt/C катализаторов синтезированных в водно-диметилсульфоксидных (ДМСО) растворах, средний диаметр наночастиц зависит от содержания ДМСО. Дисперсия распределения наночастиц по размерам уменьшается с увеличением объемной доли ДМСО в растворе. Активная площадь поверхности Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C материалов находится в диапазоне от 20 до 60 м<sup>2</sup>/г(Pt), в зависимости от среднего размера наночастиц и состава материалов. Активность полученных материалов в РВК зависит от их состава и структуры. Показано, что при уменьшении среднего размера частиц активность катализатора (в расчете на единицу массы платины) проходит через максимум. Легирование наночастиц платины никелем увеличивает активность полученных материалов, но, как правило, уменьшает электрохимически активную площадь поверхности металлов вследствие повышения склонности наночастиц к агломерации по сравнению с монометаллическими частицами.

*Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» и грантов РФФИ (11-08-00499а, 10-03-00474а). Автор выражает благодарность центру коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" БелГУ.*



**Восстановительное метилирование нитробензола на бифункциональных катализаторах**

**Белова Марина Владимировна**

*аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [belova.msu@gmail.com](mailto:belova.msu@gmail.com)*

Один из наиболее важных продуктов алкилирования анилина метанолом N-метиланилин используется как высокоэффективная антидетонационная присадка, повышающая октановое число бензиновых топлив, как сырье для синтеза органических соединений, красок, лаков, фармацевтических средств, добавка при изготовлении резин и синтетических каучуков.

В настоящее время в промышленности N-метиланилин получают в две стадии: гидрированием нитробензола водородом с последующим алкилированием полученного анилина в N-метиланилин. Так как оба процесса могут протекать на схожих каталитических системах и при близких условиях, представляет интерес получить N-метиланилин восстановительным метилированием нитробензола в одну стадию. Поэтому целью данной работы стало изучение нового способа получения N-метиланилина, поиск селективного бифункционального катализатора для этого процесса и оптимальных условий проведения реакции.

В работе были исследованы катализаторы, представляющие собой оксид алюминия, модифицированный оксидом меди (7,5 мас.% Cu), а также оксидами Cr, Fe, Zn, Mn, La (в количестве 1 и 5 мас.% металла). Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновского флуоресцентного анализа, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, ТПВ H<sub>2</sub>, РФА, СЭМ. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 200-270°C, скорости подачи сырья 1,3-23 г/г·час, мольном отношении реагентов нитробензол:метанол:водород = 1:(1-4):(2-6).

Было показано, что добавление 1 мас.% металла-модификатора не оказывает существенного влияния на активность и селективность катализаторов, тогда как введение 5 мас.% хрома, марганца и железа привело к увеличению конверсии нитробензола и выхода N-метиланилина по сравнению с монокомпонентным катализатором. Введение лантана и цинка, наоборот, привело к снижению конверсии нитробензола и выхода целевого продукта. Сравнение каталитических экспериментов и физико-химических исследований показало, что увеличение числа кислотных центров в катализаторе и увеличение дисперсности частиц оксида меди приводит к улучшению алкилирующей и гидрирующей функций катализатора.

Исследование влияния условий проведения реакции показало, что процесс восстановительного алкилирования нитробензола метанолом целесообразно проводить при температуре 250-275°C, массовой скорости подачи сырья 1-2 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении метанол:нитробензол 3-4, мольном отношении водород:нитробензол 4-6.

Таким образом, в работе был изучен процесс гидроалкилирования нитробензола метанолом, разработан эффективный катализатор для этого процесса Cu(7,5)Cr(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающий конверсию нитробензола 99%, селективность по продуктам N-алкилирования 93% при содержании N-метиланилина во фракции алкиланилинов 98%.



**Парциальное окисление ароматических соединений  
в сверхкритических условиях на цеолитных катализаторах типа HZSM-5  
Бенавенте Донайре П.С.<sup>1,2</sup>, Кустов А.Л.<sup>2</sup>**

*Студент, аспирант*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Факультет биотехнологии и органического синтеза, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН*

*E-Mail: [benavente777@gmail.com](mailto:benavente777@gmail.com)*

В последние годы активно развивается новое направление в катализе – проведение реакций в области сверхкритических флюидов. Исходя из определения, сверхкритическим флюидом СКФ называется такое состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки является сверхкритическим флюидом. Сверхкритические флюиды имеют высокую по сравнению с газами плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются повышенной по сравнению с жидкостью скоростью диффузии растворённых веществ. Таким образом, сверхкритические флюиды сочетают преимущества жидкостей (высокая концентрация вещества в единице объема, хороший теплоперенос) и газов (хороший массоперенос, высокая взаимная смешиваемость реагентов), что весьма благотворно влияет на протекание гетерогенно-каталитических реакций [1-5].

Данное явление было рассмотрено на основе реакции окисления бензола в фенол.

Основным способом получения фенола на сегодняшний день является кумольный метод. Этим способом получают более 95 % всего производимого в мире фенола. Утилизация образующегося ацетона, не имеющего эквивалентного рынка сбыта, является серьезной проблемой кумольного способа получения фенола.

Данная исследовательская работа заключалась в изучении окисления ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях. Установлены основные кинетические закономерности реакции и факторы, влияющие на дезактивацию цеолитного катализатора.

При прямом окислении бензола в фенол в сверхкритических условиях было показано, что производительность катализатора HZSM-5 в 10 раз выше по сравнению со значением в газовой фазе, а после 2–3 часов реакции в сверхкритических условиях данный катализатор выходит на стабильный режим работы, при этом его активность в несколько раз превышает уровень активности в газовой фазе. Также было обнаружено, что увеличение времени контакта приводит к получению дифенила и терфинала с количественными выходами.

[1] Богдан В.И., Казанский В.Б., *Катализ в промышленности*, 3 (2005) 43.

[2] Богдан В.И., *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, XLVIII 6 (2004) 84.

[3] Baiker A., *Chem. Rev.*, 99 (1999) 453.

[4] Clark M.C., B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 2369.

[5] Darr J.A., M. Poliakoff., *Chem. Rev.* 99 (1999) 495.

**Тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия и медьнатрийфенилсилоксан как необычные катализаторы реакции Анри**

**Биляченко Алексей Николаевич**

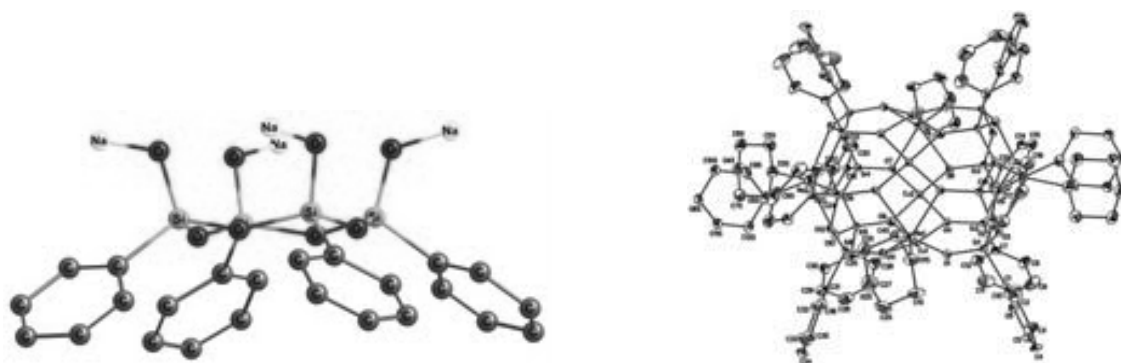
*Научный сотрудник, кандидат химических наук*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук*

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

Нитроальдольная реакция (реакция Анри) – одна из самых популярных реакций органического синтеза, в частности, позволяющая осуществлять получение оптически активных продуктов [1], при этом активными катализаторами этого процесса являются соединения основной природы. В качестве достаточно нетривиальных оснований могут быть рассмотрены кремнийорганические соединения, обладающие силанолятной (Si-O<sup>-</sup>) группировкой. Можно отметить, что органосилоляты, равно как и металлоорганосилоксаны (содержащие силанолятные группы), невзирая на описанную для них ранее каталитическую активность [2,3], никогда ранее не применялись для катализа реакции Анри.

В качестве модельных катализаторов нами были синтезированы тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия (слева) и каркасный медьнатрийфенилсилоксан призматической структуры (справа):



Полученные соединения были использованы для катализа реакции взаимодействия нитрометана с рядом альдегидов в различных средах. Было установлено, что легко растворимый в широком наборе растворителей тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия может быть с успехом применен для гомогенного катализа подобных превращений. В свою очередь, медьнатрийфенилсилоксан продемонстрировал эффективность и в ходе реализации гетерогенного механизма катализа.

[1] Noboru Ono. The Nitro Group in Organic Synthesis. Wiley series in organic nitro chemistry. Wiley-VCH. New York, 2001.

[2] R.G.Jones, W. Ando, J. Chojnowski. Silicon-Containing Polymers - The Science and Technology of Their Synthesis and Applications. Springer – Verlag, 2000.

[3] М.М. Левицкий, В.В. Смирнов, Б.Г. Завин, А.Н. Биляченко, А.Ю. Рабкина, Кинетика и катализ, 50 (4) (2009) 512.

**Окисление системами Раффа и Фентона:  
гомогенный или гетерогенный катализ?**

*Ерохин К.С.*

*Студент*

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
биолого-химический факультет, Белгород, Российская Федерация*

*E-mail: [TriaMera-91@mail.ru](mailto:TriaMera-91@mail.ru)*

Пероксид водорода занимает особое место среди современных окислителей. Он является одним из наиболее распространенных реагентов при разработке так называемых «Advanced Oxidative Processes». Эффективным способом повышения окислительной способности пероксида водорода является его радикальный распад в присутствии ионов железа с образованием  $\text{HO}_2\cdot$  либо  $\cdot\text{OH}$ . Системы Раффа ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$ ) и Фентона ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ ) изучаются достаточно широко, однако механизм процесса продолжает оставаться дискуссионным. Предполагается, что в реакции разложения пероксида в этих системах участвуют активные промежуточные продукты – гидроксопероксиды  $\text{FeOOH}^{2+}$ ,  $\text{FeOOH}^+$ , феррил-ион  $\text{FeO}^{2+}$  и феррат-ион  $\text{FeO}_4^{2-}$ , и в зависимости от условий проведения реакции могут реализовываться различные механизмы каталитического распада пероксида водорода [1-2]. При этом исходное значение pH является важнейшим параметром окисления, определяющим состояние и каталитические свойства ионов железа в растворе. Общепринято, что при  $\text{pH}>3,5$  образующиеся гидроксокомплексы  $\text{Fe}^{3+}$  полимеризуются, что способствует снижению эффективности окисления субстрата [3].

В настоящей работе изучалось влияние исходного pH реакционной смеси на состояние частиц, присутствующих в растворе, при окислении индигокармина системами Фентона и Раффа. Величину pH варьировали от 1 до 4,5, остальные условия эксперимента были идентичны во всех экспериментах. Спектрофотометрическое исследование кинетики окисления показало, что при низких pH (до 1,5) скорость и эффективность окисления ниже, чем при более высоких значениях pH. Установлено, что не только при высоких значениях pH, а во всех прореагировавших системах по окончании окисления (после исчезновения окраски индигокармина) содержатся частицы диаметром 50-120 нм. Размер и дзета-потенциал частиц, содержащихся в растворе, определяли методом динамического светорассеяния (Zetasizer Nano ZS). Частицы зафиксированы как в случае окисления реактивом Фентона, так и при использовании реактива Раффа. Таким образом, процесс окисления субстрата в изученном интервале pH протекает в ультрамикроретерогенной системе.

Природа частиц, по всей вероятности, зависит от величины pH. Об этом свидетельствует величина дзета-потенциала, достигающая наиболее отрицательного значения при  $\text{pH}=4,5$ , закономерно растущая при промежуточных pH и достигающая 0 при  $\text{pH}=1,0$ .

*Работа выполнена в рамках государственного задания, регистрационный номер 38532011*

[1] Баксендаль, Дж. Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных растворах. – В кн. Катализ. Исследование гомогенных процессов. - М.: илл., - 1957, с. 96-158.

[2] Вейс Дж. Свободнорадикальный механизм в реакциях перекиси водорода. В кн. Катализ. Исследование гомогенных процессов. М.: илл., 1957, с. 159-182.

[3] Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В, Химия и технология воды, 26 (3) (2004) 219-246.

**Каталитические свойства платину и палладийсодержащих наноалмазов**

**Калмыков Павел Алексеевич, Магдалинова Наталья Александровна**

*Студент; инженер, кандидат химических наук*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего профессионального образования Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, Иваново, Россия*

*E-mail: [Pasha198907rex@mail.ru](mailto:Pasha198907rex@mail.ru)*

Одной из актуальных задач современной промышленности является создание новых эффективных катализаторов, например, на основе углеродных наноматериалов. Особый интерес представляют наноалмазы, которые обладают высокой удельной поверхностью, а покров из функциональных групп дает возможность модификации их поверхности. Характерный размер одного нанокристалла 1–10 нм. Поверхность кристаллов наноалмазов всегда дефектна и зависит от методики их производства и очистки [1–2].

В работе в качестве носителя для металлов платиновой группы использовали детонационные наноалмазы (ДНА) с удельной поверхностью 307–314 м<sup>2</sup>/г (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц ДНА около 4 нм) и суммарным содержанием неуглеродных примесей не более 0.5 вес. %. Закрепление металла проводилось методом восстановления на поверхности ДНА из водных растворов прекурсоров платины (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) и палладия (K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) в присутствии восстановителя формиата лития [1–2]. Полученные образцы платину- и палладийсодержащих наноалмазов (Pt/НА и Pd/НА) имеют общую удельную поверхность от 263 до 305 м<sup>2</sup>/г и поверхность каталитического металла от 50 до 264 м<sup>2</sup>/г с размерами частиц закрепленного металла 4–5 нм.

Каталитические свойства Pt/НА (5–25 мас. %) и Pd/НА (3–15 мас. %) изучены в модельных реакциях гидрирования нитробензола, аллилового спирта и циклогексена и гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой (P<sub>H2</sub> = 0.1 МПа, T = 298–318 К, растворитель — этанол). Образцы Pt/НА и Pd/НА оказались каталитически более активными по сравнению с промышленным Pd/C, например, в реакции гидрогенизационного аминирования в аналогичных условиях почти в 17 раз. Наиболее эффективным является использование в процессах жидкофазного каталитического гидрирования Pt/НА и Pd/НА с меньшим массовым содержанием металла.

С применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен анализ для трех образцов катализатора Pd/НА: 1) после обработки НА K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>; 2) после его активации водородом в течение 1 часа; 3) после проведения реакции гидрирования модельного субстрата — нитробензола. Установлено, что активными центрами в Pd/НА являются наночастицы Pd<sup>0</sup> — это единственная форма палладия, обнаруженная в образце 3. Катализатор остается работоспособным при многократном использовании без видимой потери активности.

*Работа включена в Программу "Научно-исследовательские работы ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", проводимые в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации", а также поддержана внутренним грантом Ивановского государственного университета "Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов на 2011–2012 гг.*

[1] Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Патент РФ № 2348090. 2009.

[2] Вершинин Н.Н., Алейников Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н., Российские нанотехнологии, 5–6 (2008) 39–41.

**Изучение влияния температуры синтеза на физико-химические и каталитические свойства силикоалюмофосфата со структурой AEI**

**Каснерик В.И.**

*Студентка 4 курса,*

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

*E-mail: [kasnerik\\_vi@mail.ru](mailto:kasnerik_vi@mail.ru)*

Кристаллический микропористый силикоалюмофосфат со структурой AEI (SAPO-18) является в настоящее время одним из наиболее перспективных катализаторов процесса конверсии метанола в олефины (МТО). В настоящее время основным сырьевым источником для получения низших олефинов является нефть, а процесс МТО позволяет расширить сырьевую базу, включив в нее природный газ.

Целью данной работы было изучение влияния изменения температуры синтеза на физико-химические свойства и каталитическую активность силикоалюмофосфата со структурой AEI - SAPO-18, а также изучение кинетических закономерностей процесса кристаллизации.

Синтез SAPO-18 проводился из реакционной смеси, полученной смешением рассчитанных количеств  $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3\text{Al}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ ,  $\text{SiO}_2$  (p-р коллоидного кремнезёма),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ . Процесс кристаллизации проводили в автоклаве при 150, 170 и 190 °С течение 0,5–120 ч. Идентификацию кристаллической структуры проводили с помощью ИК-спектроскопии. Каталитическую активность полученных образцов изучали в процессе конверсии метанола в низшие олефины в проточной каталитической установке при 400 °С и  $\text{WHSV}=2\text{г}/(\text{г}\cdot\text{ч})$ .

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, независимо от температуры синтеза полученные катализаторы являются микропористыми материалами с развитой поверхностью (500-570 м<sup>2</sup>/г). Увеличение длительности кристаллизации приводит к росту объемов микропор в образцах от 0,22 м<sup>3</sup>/г при 190 °С до 0,26 м<sup>3</sup>/г при 170 °С.

По данным СЭМ, SAPO-18 кристаллизуется в виде тарельчатых кристаллов эллиптической формы размером 0,6-0,8 мкм. Увеличение температуры кристаллизации от 150 до 190 °С не влияет на форму кристаллов. Для кристаллов, полученных при 190 °С, наблюдается утолщение кристалла по оси z до 0,3 мкм.

В ходе каталитического эксперимента установлено, что время стабильной работы уменьшается в ряду образцов, синтезированных при температурах: 150 °С > 170 °С > 190 °С. Наибольшим временем стабильной работы - 11 ч - обладает катализатор, полученный при 150 °С и  $\tau_{\text{крист}}=120$  ч. Можно предположить, что этот факт обусловлен размером полученных кристаллов.

Расчет кинетических параметров кристаллизации проводили по уравнению Колмогорова:  $V_t/V_f=(1-\exp(-kt^n))$ , где  $V_t$  - объём микропор в данном образце,  $V_f$  - наибольший объём микропор в серии образцов, полученных при данной температуре. В результате были получены значения констант (мин<sup>-3</sup>):  $k(150^\circ\text{C})= 1,1\cdot 10^{-9}$ ,  $k(170^\circ\text{C})= 3,8\cdot 10^{-7}$ ,  $k(190^\circ\text{C})= 7,7\cdot 10^{-6}$ , для всех температур значение параметра  $n=3$ . Рассчитанное значение кажущейся энергии активации кристаллизации составляет  $E_a = 360$  кДж/моль, что соответствует литературным данным для микропористых кристаллических цеолитов и алюмофосфатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-01256-а*



**Модификация каталитических свойств Pd в реакции гидродеchlorирования 1,3,5-трихлорбензола за счет изменения структурных свойств носителя**

**Корчагина К.А.**

*студент*

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

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

Хлорированные органические соединения (ХОС) являются важными интермедиатами и продуктами химической промышленности, поэтому в настоящее время актуальна проблема их переработки. В последнее время процессы каталитического гидродеchlorирования (ГДХ) ХОС все чаще рассматриваются в качестве альтернативного способа переработки промышленных отходов многих химических производств, поэтому сохраняет актуальность создание эффективных катализаторов таких процессов. Для жидкофазного ГДХ важным является создание оптимальной пористой структуры катализатора, для обеспечения доступа больших органических молекул субстрата к активным центрам.

Перспективным носителем для таких катализаторов мог бы стать мезопористый  $ZrO_2$ . В настоящей работе модификацию пористой структуры  $ZrO_2$  проводили введением оксида иттрия (1 масс.%  $Y_2O_3$ ). В качестве каталитически активного металла использовали Pd (2 масс.%), который наносили методами последовательного осаждения или соосаждения. Температуру прокаливания носителей выбирали на основании данных синхронного термического анализа, фазовый состав подтверждали методом РФА. Морфологию образцов изучали с использованием СЭМ. Процесс восстановления оксида палладия на поверхности катализаторов исследовали с использованием температурно-программируемого восстановления. Из данных низкотемпературной адсорбции азота установлено, что образцы имеют мезопористую структуру (средний диаметр пор 4 нм, объем пор  $7,0 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г). Активность полученных катализаторов исследовали в мультифазных условиях в реакции гидродеchlorирования 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ), протекающей с образованием менее хлорированных соединений и бензола. Сравнение активности проводили на основании времени достижения 96%-ной конверсии и начальной скорости реакции; в работе использовали в качестве катализаторов сравнения 2%Pd/ $ZrO_2$  и 2%Pd/( $ZrO_2$ +1%  $Y_2O_3$ ) на микропористых носителях, приготовленные методом последовательного осаждения.

В результате выполненной работы подтверждено предположение о том, что использование мезопористых систем в качестве носителей позволяет повысить эффективность палладиевых катализаторов в реакции ГДХ ТХБ в мультифазных условиях. Время достижения 96%-ной конверсии ТХБ для мезопористой системы 2%Pd/( $ZrO_2$ +1%  $Y_2O_3$ ) в 2,6 раза меньше, чем для микропоритой системы 2%Pd/( $ZrO_2$ +1%  $Y_2O_3$ ) (катализаторы приготовлены методом последовательного осаждения). Кроме того, показано, что модификация мезопористого  $ZrO_2$  введением  $Y_2O_3$  приводит к дополнительному увеличению эффективности; катализаторы на ( $ZrO_2$ +1%  $Y_2O_3$ ) проявили более высокую каталитическую активность, по сравнению с катализаторами на  $ZrO_2$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-158.2010.3) и РФФИ (10-03-00372-а, 11-03-00820-а).*

**Совместная механоактивация гидратов природного газа и цеолита**

**клиноптилолитового ряда**

***Корякина В.В., Калачева Л.П.***

*Младший научный сотрудник*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск*

[\*kvladilina@mail.ru\*](mailto:kvladilina@mail.ru)

В последнее время наблюдается резкий всплеск интереса к технологиям эффективной комплексной переработки углеводородного сырья в ценные углеводороды и моторные топлива. Одним из перспективных нетрадиционных источников углеводородного сырья являются его гидраты – клатратные соединения воды и газа – энергетическая ценность которых в два раза больше ценности всех имеющихся на планете запасов нефти, угля и газа вместе взятых. Ранее проведенными в нашей лаборатории исследованиями было установлено, что в результате механоактивационного воздействия на гидраты природного газа в мельницах планетарного типа образуются продукты нефтехимического синтеза и, что не маловажно, водород [1].

Известно, что природные и синтетические высококремнистые цеолиты (пентасилы) применяются в ряде крупнотоннажных производств нефтехимии, например, в процессах изомеризации, диспропорционирования и алкилирования ароматических углеводородов, конверсии метанола и др., в которых они выступают в качестве катализатора тех процессов, которые не протекают без их присутствия [2]. Поэтому нами проводятся исследования совместных механохимических превращений гидратов газа и природного цеолита месторождения Хонгуруу, который представляет собой природный высококремнистый клиноптилолит с силикатным модулем 6-8.

Объектами исследования являлись синтетические гидраты природного газа Иреляхского ГНМ РС(Я) и природный хонгурин. Совместную механохимическую активацию гидратов и цеолитов проводили на планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 минут. Продукты механохимических превращений исследованы методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, газоадсорбционной хроматографии и методами качественного анализа.

Известно, что цеолит в каталитических процессах может нести бифункциональную нагрузку и инициировать два процесса с участием углеводородов: гидрирование-дегидрирование, обусловленное количеством, природой и распределением катионов металлов *Na*, *Fe* и др.; а также кислотно-основные превращения, связанные с количественным и качественным составом кислотных центров (бренstedовских и льюисовских). Проведенные исследования показали, что в результате механообработки гидратов природного газа в присутствии добавок природных высококремнистых цеолитов клиноптилолитового ряда образуются предельные алканы нормального строения C13-14. Основные процессы удлинения углеводородного скелета, возможно, обусловлены синергическим эффектом бренstedовских кислотных центров и обменных катионов цеолита, оптимальное сочетание которых и приводит к образованию углеводородов нормального строения. В работе также обсуждается возможная схема превращений гидратов природного газа на цеолите в ходе их совместной механообработки.

[1] Корякина В.В. Получение водородсодержащей газовой смеси при механодеструкции гидратов природного газа//

[http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2009/28\\_12.pdf](http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2009/28_12.pdf)

[2] Миначев Х.М., Дергачев А.А., Успехи химии. 59 (9) (1990) 1522-1554.

**Селективное гидрирование ацетона на металлсодержащих катализаторах**

**Коц Павел Александрович, Шуткина Ольга Викторовна**

*студент, аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [olga.shutkina@gmail.com](mailto:olga.shutkina@gmail.com)*

На сегодняшний день в промышленности кумол получают каталитическим алкилированием бензола пропиленом. Коммерческая потребность в кумоле обусловлена все увеличивающимся спросом на фенол, более 90% которого получают кумольным методом. При этом отмечается явный дисбаланс в потреблении фенола и ацетона, который является побочным продуктом при получении фенола. Решением этой проблемы может стать использование ацетона в качестве алкилирующего агента при синтезе кумола в одну стадию.

Катализатор реакции гидроалкилирования бензола ацетоном с целью получения кумола должен быть бифункциональным: катализировать как процесс селективного гидрирования ацетона в изопропанол, не затрагивая при этом двойные связи в бензоле, так и способствовать процессу алкилирования бензола получившимся изопропанолом или продуктом его дегидратации – пропиленом. Если вторая стадия процесса хорошо изучена, то литературных данных по первой стадии немного. Поэтому целью данной работы стал поиск гетерогенного катализатора для реакции селективного гидрирования ацетона в присутствии бензола и установление влияния содержания активного компонента и типа подложки на показатели процесса.

В качестве гетерогенных катализаторов были использованы металлы VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева (Pt, Pd, Ru, Ni), нанесенные на SiO<sub>2</sub>, медь, нанесенная на различные носители (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также образцы медьсодержащих систем, допированных такими металлами, как Ag, Zn, Ga. Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами химического анализа, ТПВ водородом, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе при температуре 170°C, давлении 1 атм, массовой скорости подачи сырья 4 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении бензол:ацетон:водород 4:1:6.

Показано, что только медьсодержащие гидрирующие компоненты, в отличие от металлов VIII группы периодической системы Менделеева, катализируют процесс селективного гидрирования ацетона в изопропанол, не затрагивая при этом двойные связи в бензоле.

Исследование влияния типа носителя на процесс селективного восстановления ацетона в присутствии бензола показало, что использование оксида алюминия в качестве подложки приводит к увеличению количества побочных продуктов конденсации ацетона за счет наличия у него кислотных центров. При использовании оксида кремния в качестве носителя активного компонента селективность образования изопропанола возрастает до 97%.

Установлено, что лучшие показатели процесса могут быть достигнуты при содержании меди в образцах 5-7 мас. %. Уменьшение конверсии ацетона при большем содержании меди связано, вероятно, с увеличением размера частиц и уменьшением поверхности металла. Введение меньшего количества меди приводит к ухудшению показателей процесса, по всей видимости, из-за недостаточной концентрации активного компонента.

Таким образом, в работе было исследовано селективное гидрирование ацетона в присутствии бензола на различных гетерогенных металлсодержащих системах, показано преимущество катализаторов, содержащих медь в качестве активного компонента.



**Кинетический механизм взаимодействия  
простагландин-Н-синтазы с геминном**

***Кривошей А.В.***

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия*

*E-mail: [Kicking-Foot@yandex.ru](mailto:Kicking-Foot@yandex.ru)*

Фермент простагландин-Н-синтаза (PGHS; К.Ф.1.14.99.1) катализирует превращение арахидоновой кислоты в простагландин  $H_2$  ( $PGH_2$ ) в два этапа: циклооксигеназная реакция, в ходе которой арахидоновая кислота, соединяясь с двумя молекулами кислорода, превращается в простагландин  $G_2$  ( $PGG_2$ ), и пероксидазная реакция, в результате которой  $PGG_2$  преобразуется в  $PGH_2$  в присутствии донора электронов. PGHS играет решающую роль в синтезе простагландинов, которые ответственны за важные физиологические процессы: реакции свёртывания крови и иммунного ответа, репродуктивные функции.

Фермент необратимо инактивируется в ходе катализируемых им реакций. Инактивация имеет первый порядок по концентрации фермента. Из интегральной кинетической кривой накопления продукта можно определить константу инактивации и предельный выход продукта, значения которых зависят от условий протекания реакции.

Для осуществления обеих катализируемых реакций строго необходимо наличие кофактора – гемина (производного от протопорфирина IX). Ранее вопрос их взаимодействия не был достаточно изучен. Целью данной работы являлось исследование кинетического механизма взаимодействия фермента с геминном, в том числе определение зависимости кинетических параметров от условий протекания реакции, а также влияния гемина на инактивацию фермента.

Для анализа системы PGHS-гемин была использована равновесная модель. На основании этой модели исследовали взаимодействие апофермента с кофактором. По результатам варьирования концентрации гемина в диапазоне 0-2000 нМ и измерения циклооксигеназной активности была определена равновесная константа диссоциации комплекса фермент-гемин ( $47 \pm 6$  нМ).

Предельное количество продукта реакции достигалось при концентрации гемина ниже равновесной константы, т.е. в той области концентраций кофактора, где соотношение между апо- и холоформой сдвинуто в сторону апоформы. Предположительно, это объясняется смещением равновесия в сторону образования холоформы в результате инактивации фермента в ходе реакции. Это приводит к тому, что при увеличении концентрации гемина количество продукта растёт быстрее, чем начальная скорость реакции.

Кинетика взаимодействия PGHS и гемина существенным образом зависит от концентрации детергента (твина-20) в реакционной среде (он используется в ходе выделения фермента для его солюбилизации из мембран). С увеличением его концентрации уменьшается константа образования холофермента, и, таким образом, увеличивается равновесная константа диссоциации.

Взаимодействие PGHS и гемина, измеряемое по пероксидазной реакции, зависит от донора электронов (субстрата). Так, для реакции с адреналином равновесная константа диссоциации выше, чем для реакции с N,N,N',N'-тетраметил-п-фенилендиамином (TMPD).

**Парамагнитные комплексы 9,10-антрахинона на поверхности цеолитов**

**Кузнецова Диана Владимировна**

*Аспирант*

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

*E-mail: [sterh02@rambler.ru](mailto:sterh02@rambler.ru)*

Методом ЭПР изучены парамагнитные соединения, образующиеся при взаимодействии 9,10-антрахинона с поверхностью цеолитов HZSM5, HY, H-морденита и H $\beta$  при температурах от 373 К до 473 К. При температуре адсорбции до 423 К в спектрах ЭПР наблюдалась СТС, согласующаяся с литературными данными [1]. С помощью октадейтероантрахинона сделано однозначное отнесение наблюдаемой СТС в спектрах антрахинона к двум парам протонов адсорбированной молекулы. СТС от ядер  $^{27}\text{Al}$  не обнаружено (рис. 1). Концентрация парамагнитных комплексов антрахинона на поверхности цеолитов увеличивалась в ряду HY < H $\beta$  < HZSM5 < H-морденит (табл. 1). При нагревании образцов до 473 К наблюдалось исчезновение СТС в спектрах ЭПР в результате разложения комплексов антрахинона с образованием продуктов уплотнения и увеличение интенсивности спектров в ряду H-морденит < HZSM5 < H $\beta$  < HY. Таким образом, концентрация парамагнитных комплексов и способность цеолита к закоксуыванию находились в антибатной зависимости друг от друга.

В работе обсуждена взаимосвязь кислотности цеолита и его пористой структуры с реакционной способностью по отношению к молекулам адсорбата.

Табл. 1.

Концентрация парамагнитных центров ( $N \cdot 10^{17}$ , спин/г) при взаимодействии антрахинона с поверхностью цеолитов при двух температурах адсорбции.

Цеолит	N (423 К)	N (473 К)
HZSM5	4.5	8.0
HY	2.0	32.0
H-морденит	6.0	6.5
H $\beta$	2.5	10.0

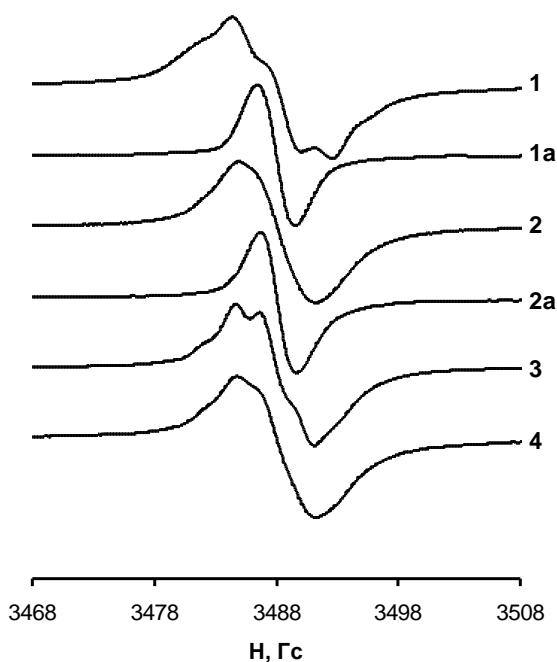


Рис. 1. Спектры ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона (1-4) и октадейтероантрахинона (1а, 2а) на поверхности цеолитов HZSM5 (1, 1а), HY (2, 2а), H-морденита (3) и H $\beta$  (4).

[1] Лебедева О.Е., Лунина Е.В., Вестник Московского университета, Серия 2. Химия, 27 (1986) 434.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Cu<sub>x</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C катализаторы электровосстановления кислорода для  
низкотемпературных топливных элементов**

**Ластовина Татьяна Александровна**

*аспирант*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Южный федеральный университет», химический  
факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

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

На сегодняшний день основная проблема использования низкотемпературных кислородно-водородных топливных элементов – замедленность электровосстановления кислорода. Для ускорения реакции в материал катода вводят наночастицы платины или ее сплавов, осажденных на углеродный носитель. Распределение платины и легирующего компонента в наночастицах может оказывать существенное влияние на их электрокаталитические свойства. Характер такого распределения может меняться в широких пределах – от твердого раствора до структур оболочка-ядро. Структура оболочка-ядро – идеальная архитектура, позволяющая снизить стоимость материала и увеличить его каталитическую активность. Существенное влияние на состав и микроструктуру может оказывать постобработка материала. Наличие на поверхности наночастиц даже незначительных количеств легирующего компонента – неблагоприятный факт, т.к. появляется возможность обмена катионов легирующих металлов с протонами мембраны ввиду большего сродства к сульфо-группам. Подобный обмен ухудшает работу топливного элемента, существенно снижая ионную проводимость мембраны.

Целью работы было осаждение на углеродный носитель частиц Pt-Cu с различным распределением металлов, установление взаимосвязи между микроструктурой и электрохимическими характеристиками катализаторов.

Cu<sub>x</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C (x=1 и 2) катализаторы ( $\omega$  PtCu = 30%) были получены последовательным восстановлением металлов (сначала Cu, затем Pt) из углеродной суспензии, содержащей раствор прекурсоров металлов (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O). В качестве углеродного носителя использовали сажу TIMREX HSAG 300, в качестве восстановителя - взятый в избытке 0,5 М водный раствор NaBH<sub>4</sub>. Углеродная суспензия готовилась на основе раствора вода-этиленгликоль (1:5). Наночастицы Pt-Cu с равномерным распределением металлов были получены одновременным восстановлением металлов из растворов прекурсоров. Также полученные материалы были обработаны в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100 °С в течение часа для экспресс-оценки коррозионной стабильности. В ходе работы было исследовано влияние различных способов постобработки материала Cu<sub>x</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности.

Наибольшей площадью электрохимически активной поверхности характеризовался материал CuPt<sub>0,1</sub>@Pt/C после кипячения в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100 °С в течение часа, наименьшей - Cu<sub>2</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C. Электрохимически активная площадь поверхности увеличивается в ряду Cu<sub>2</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C - Cu<sub>2</sub>Pt<sub>0,1</sub>@Pt/C (после кислотной обработки)- Pt-Cu/C- Pt-Cu/C(после кислотной обработки)- CuPt<sub>0,1</sub>@Pt/C- CuPt<sub>0,1</sub>@Pt/C(после кислотной обработки).

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 11-08-00499а, 10-03-00474а).*

**Исследование основных стадий образования цеолитного катализатора ВЕА методом ЯМР спектроскопии**

**Максимова А.Г., Касьянов И.А.**

*Студент, аспирант*

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

*E-mail: [maximova.a.g@gmail.com](mailto:maximova.a.g@gmail.com)*

Цеолитные катализаторы широко используются в нефтехимической, газовой, пищевой промышленности. Кроме высокой эффективности они отличаются от аналогов меньшими экономическими и эксплуатационными затратами, экологической чистотой. Основным методом получения цеолитных катализаторов – синтез в гидротермальных условиях из геля, содержащего источники кремния, алюминия и органического темплата. Исходная смесь значительное время подвергается обработке при весьма жестких условиях, однако варьирование условий этого процесса позволяет получать материалы с заданной каркасной структурой. Детальное изучение этапов гидротермального синтеза – актуальная задача на сегодняшний день [1]. Выявив взаимосвязь «условия синтеза – структура цеолитного катализатора», можно подобрать катализатор под конкретный субстрат для любого технологического процесса. Перспективным инструментом для достижения этой цели является метод спектроскопии ЯМР, позволяющий исследовать как жидкую, так и твердую фазы, осуществлять *in situ* исследования и получать качественный и количественный составы образцов.

В качестве модели в настоящем исследовании был выбран цеолит ВЕА, используемый в процессе алкилирования олефинов. Целью работы было выявление основных стадий механизма синтеза цеолита ВЕА в условиях гидротермального синтеза. Для этого была исследована серия образцов с одинаковым составом первичного геля [2], но разным временем синтеза, от 2 до 30 часов. Жидкие и твердые фазы полученных образцов были исследованы методом ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Полученные результаты подтвердились и другими физико-химическими методами анализа: РФА, термогравиметрического анализа (ТГА) и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод о существовании индукционного и кристаллизационного периодов в процессе синтеза цеолитного катализатора ВЕА. В течение первой стадии синтеза изменения происходят только в жидкой фазе, происходит структурная трансформация аморфного алюмосиликата с соответствующей взаимной координацией органического темплата и алюмосиликатных фрагментов. Этот процесс длится около 20 часов, после чего наступает кристаллизационный период, во время которого происходит захват различных частиц, содержащих темплат, а также происходит окончательное образование каркасной структуры после включения в нее атомов алюминия из раствора.

Таким образом, результатом настоящего исследования является схема стадий образования цеолитного катализатора ВЕА.

[1] Hould N., Foster A., Lobo R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2011) 104–115.

[2] Perez-Pariente P., Martens J., Jacobs J., *Applied Catalysis*, 31 (1987) 35-64.

**Катализаторы на основе гетерополиоксикислоты и их солей в реакциях окисления.**

*Нагиев Р.С., Кульченко А.К.*

*студенты*

*ГОУ ВПО Сургутский Государственный Университет ХМАО-Югры,  
химико-технологический факультет, Сургут, Россия*

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

Гетерополиоксикислотами называют соединения протона с комплексным анионом неорганических полиоксометаллатов – молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых и др. Гетерополианионы (ГПА) содержат мостиковые связи М – О – М, которые образуют октаэдры MO<sub>6</sub>.

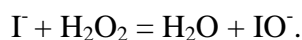
В структуре ГПА существуют четыре атома кислорода разного окружения: один терминальный, два мостиковых и один внутренний.

Твёрдые гетерополиоксикислоты, в том числе нанесённые, используют как катализаторы в алкилировании ароматических соединений, гидратации олефинов и других реакциях кислотного типа [1]

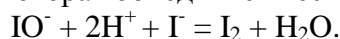
В литературе [2] предложен механизм реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода в кислой среде. В водном растворе реакция протекает согласно уравнению:



Механизм реакции включает несколько стадий, первая из которых является лимитирующей:



За ней следует вторая стадия, которая объединяет несколько быстрых реакций:



Высокая каталитическая активность ГПС состава Na<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SmMoW<sub>9</sub>O<sub>36</sub> в реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода обусловлена тем, что атом молибдена в структуре полиэдра образует пероксидную группировку и имеет относительно высокую поляризацию.

Относительно высокую поляризацию атома молибдена в структуре Na<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SmMoW<sub>9</sub>O<sub>36</sub> можно объяснить тем, что этот атом находится в вершине полиэдра, что в свою очередь ведет к активному взаимодействию высокополяризованного атома с йодкрахмальным комплексом.

Выявлена высокая каталитическая активность ГПС состава Na<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SmMoW<sub>9</sub>O<sub>36</sub> в реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода по сравнению с известными молибденсодержащими катализаторами на примере (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, который проявляет каталитическую активность исключительно в кислой среде.

Показано, что катализ на основе ГПС Na<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SmMoW<sub>9</sub>O<sub>36</sub> протекает в нейтральной среде.

Определены константы скоростей всех стадий процесса.

[1] Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Изд. Академкнига, 2004, 254-255.

[2] Панов М. Ю. Кинетика реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода. СПб.: ВВМ, 2002, 10-14.

**Кинетика реакций каталитической гидрогенизации нитро-,  
азокси- и азогрупп в водных растворах 2-пропанола**

*Нгуен Тхи Тху Ха*

*Аспирант*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Факультет Фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

*E-mail: [nguyenha\\_isuct@ymail.com](mailto:nguyenha_isuct@ymail.com)*

Процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации непредельных органических соединений находят широкое применение в различных областях химии и химической технологии. Одной из основных научно-прикладных проблем тонкого органического синтеза является разработка методов подбора оптимальных условий реакций с участием замещенных нитробензолов. Известно, что гидрогенизация нитрогруппы органических соединений протекает по сложным многомаршрутным стехиометрическим механизмам с образованием целого ряда побочных и промежуточных соединений, таких как, азокси-, азо-, гидразобензолов [1]. Одним из определяющих факторов в селективности реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов по отношению к промежуточным продуктам являются природа и состав растворителя.

Цель работы – изучение кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина (4НА), азоксибензола (АЗОБ) и азобензола (АЗ) на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола; в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Для достижения поставленной цели работы использован комплексный подход, включающий исследование закономерностей протекания реакций жидкофазной гидрогенизации кинетическим методом и аналитический контроль за ходом процесса методом газожидкостной и жидкостной хроматографии.

Во всех случаях реакции гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ протекают селективно до соответствующих аминов. Установлено, что при гидрогенизации АЗОБ и АЗ наблюдается конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и анилином, образующимся в ходе реакции. При гидрогенизации всех изученных соединений наблюдается заметное участие водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора, особенно при низких степенях конверсии.

Экспериментально доказано, что при введении добавок в водный раствор 2-пропанола наблюдается изменение скоростей гидрогенизации нитро- и азоксигрупп: введение гидроксида натрия приводит к заметному увеличению наблюдаемой скорости гидрогенизации, а введение уксусной кислоты – ее снижению. Напротив, влияние добавок на скорость восстановления азогруппы имеет противоположный характер.

Изменение скоростей реакций гидрогенизации изученных соединений на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола в присутствии добавок могут быть обусловлены различной реакционной способностью второго участника реакции - адсорбированного водорода. Установлено, что характер изменения наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ в водных растворах 2-пропанола с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия качественно согласуется с изменением предельных величин адсорбции различных форм водорода, связанных активными центрами поверхности катализатора.

В работе теоретически и экспериментально обосновано, положение о том, что возможно регулирование активности и селективности реакций гидрогенизации нитро-, азо- и азоксибензолов изменением природы и состава растворителя.

[1] Elaine A. Gelder, S. David Jackson and C. Martin Lok., Chem. Commun. 4 (2005) 522-524.



**Гетерогенные катализаторы на основе полипропиленовых и полиамидных волокон**

***Родичева Юлия Александровна, Белов Николай Владимирович***

*Младший научный сотрудник; научный сотрудник, к.х.н.*

*НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, органический факультет, Иваново, Россия*

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

В связи с ростом добычи сернистых нефтей становятся все более важными вопросы удаления соединений серы, особенно меркаптанов. Меркаптаны или тиолы присутствуют во всех типах углеводородного сырья, начиная от нефти и заканчивая сжиженными и природными газами. Эти соединения характеризуются высокой токсичностью и летучестью, обладают резким, неприятным запахом и высокой коррозионной активностью. Причем негативное воздействие серы начинается с момента добычи нефти и продолжается при ее хранении, транспортировке и переработке.

В данной работе произведена оценка возможности использования полипропиленовых и полиамидных волокон, модифицированных кобальтовым комплексом фталоцианина (CoPc), в качестве катализаторов демеркаптанации. Волокна были получены методом электроспиннинга из раствора (полиамидные волокна) и расплава (полипропиленовые волокна) полимеров. Модификация волокон осуществлялась путем растворения CoPc в процессе формования волокон. Использование таких волокон в катализе обусловлено их большой удельной поверхностью, дешевизной используемых полимеров, малым расходом катализатора, возможностью получения волокон в непрерывном режиме.

Объектами исследования были выбраны полипропиленовые волокна с содержанием катализатора 5 и 10 % и полиамидные волокна с содержанием катализатора 10, 20 и 30%. Для образцов была определена удельная поверхность методом низкотемпературной адсорбции (десорбции). Также были определены диаметры образцов посредством статистической обработки данных сканирующей электронной (для полипропиленовых волокон) и атомно-силовой (для полиамидных волокон) микроскопии, построены кривые распределения по диаметрам.

Каталитическую активность оценивали по снижению содержания пропилмеркаптана в результате перемешивания его водно-щелочного раствора с катализатором.

В результате исследований была зафиксирована каталитическая активность данной системы. Были рассчитаны каталитическая активность и удельная производительность данных катализаторов. Показано, что большей каталитической активностью обладают полипропиленовые волокна, по сравнению с полиамидными.

*Выражаем благодарность научному руководителю - д.х.н., профессору Бурмистрову Владимиру Александровичу.*

**Наноразмерные сульфидные катализаторы на основе никеля и вольфрама для процессов гидродеароматизации**

**Сизова И.А.<sup>1</sup>, Вилесов А.С.<sup>1</sup>, Максимов А.Л.<sup>1,2</sup>, Сердюков С.И.<sup>1,2</sup>**

*Студент*

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

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

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

Одним из самых крупнотоннажных каталитических процессов является гидроочистка, предполагающая очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей, а так же насыщение водородом непредельных углеводородов и гидрирование ароматических соединений [2]. Истощение запасов лёгких нефтей ведет к вовлечению в переработку всё более тяжёлых нефтяных фракций с высокими содержаниями ароматических углеводородов. В связи с этим непрерывно возрастает внимание к процессам гидродеароматизации [1].

Значительная часть катализаторов гидроочистки основана на универсальной композиции Co(Ni)Mo(W) в сульфидной форме, чаще всего на носителях типа  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]. Данная система является непревзойдённой по совокупности свойств, таких как активность, стабильность, стоимость и т.д. На основе этой системы к концу XX века были созданы сотни промышленных марок катализаторов гидрообессеривания, удовлетворяющие потребностям производства того времени [2]. Однако, данные о применении этих систем для процессов гидродеароматизации довольно скудны [4, 5].

Нами были изучены различные каталитические системы на основе сульфидов вольфрама и никеля для гидрирования ароматических углеводородов. Особое место в наших исследованиях занимают тиовольфраматы и никель-тиовольфраматы – соли-прекурсоры, дающие при разложении высокодисперсные WS<sub>2</sub> и Ni/WS<sub>2</sub> (сульфид вольфрама, промотированный никелем). Наибольшую каталитическую активность проявили прекурсоры, такие как [CTMA][NiWS<sub>4</sub>], [CTMA]<sub>2</sub>[Ni(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], изначально включающие в свой состав фиксированное соотношение атомов Ni и W.

Помимо этого, в работе предложен метод получения наноразмерных катализаторов, который заключается в механическом и ультразвуковом измельчении частиц катализатора в среде содержащей ПАВ и последующей адсорбции образующейся суспензии широкопористыми сорбентами.

Также была рассмотрена возможность двухфазного катализа для процессов гидродеароматизации, где в качестве растворителей для катализаторов были использованы различные термостабильные ионные жидкости (такие, как тетрафторборат и трифторметилсульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия).

Каталитическая активность всех систем была исследована в стационарном режиме, в качестве модельного сырья использовались растворы нафталина в бензоле и цетане с различными концентрациями.

[1] Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. Москва, 2010, 389.

[2] Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2007, 206.

[3] Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Российский химический журнал. 52 (4) (2008) 41-52.

[4] Nava, H., Pedraza, F., Alonso, G., Catalysis Letters. 99 (1-2) (2005) 65-71.

[5] Aubert, C. et al. Journal of Catalysis, 112 (1) (1988) 12-20.



**Исследование углерод-палладиевых каталитических систем на основе шунгитовых пород Республики Казахстан**

**Токпаев Р.Р., Кабулов А.Т., Амчабарова А.А., Нечипуренко С.В.**

*Младший научный сотрудник*

*Центр физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА)  
Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы,  
Республика Казахстан*

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

Известно, что катализ играет ключевую роль в современных химических технологиях. Используя каталитические процессы, получают различные материалы, топливо, удобрения, лекарства, пищевые добавки и т.д. Новые открытия, возникающие в процессе фундаментальных исследований в катализе, предвещают появление технологий, способных существенно изменить химическую промышленность, а также, несомненно, приближают создание общей теории катализа.

Среди широко изучаемых каталитических реакций большой интерес представляют реакции гидрирования. Внимание к ним обусловлено важностью решения как практических задач нефтехимии и органического синтеза, так и теоретических проблем: активации молекулы водорода, неопредельных субстратов и изучения механизмов каталитического гидрирования. Активностью в гидрогенизационном катализе обладают гетерогенные контакты - металлы, оксиды, сульфиды металлов, комплексы металлов и занимающие промежуточное положение - наночастицы металлов, интерес к изучению природы и свойств которых резко возрос в конце XX в. [1].

В связи с этим актуальна проблема разработки новых эффективных и экономически выгодных катализаторов для процессов гидрирования из доступных видов промышленного сырья. В настоящей работе носителями выступили обогащенные шунгитовые породы Республики Казахстан месторождения «Большевик» [2]. Активным металлом выступил палладий, который наносился адсорбционным методом. Содержание палладия: 0,1% - 0,3% масс. Полученные катализаторы исследовали на примере реакций жидкофазной гидрогенизации нитросоединений и гидрирования соевого масла.

В результате проведенных исследований нитробензол в растворителе (изопропиловый спирт) полностью прореагировал до анилина и незначительных побочных продуктов в каталитической реакции жидкофазной гидрогенизации нитросоединений, что свидетельствует о том, что углерод-палладиевый катализатор эффективен в данной реакции. В реакции гидрирования соевого масла катализаторы с содержанием палладия 0,2% и 0,3% работают при более низких температурах (100-130°C) и проявили высокую каталитическую активность в сравнении с аналогичными, используемыми промышленностью Ni-катализаторами.

[1] Скрипов Н.И. Наноразмерные палладиевые катализаторы гидрирования, модифицированные фосфином (PH<sub>3</sub>) и элементарным фосфором. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Иркутск, 2007.

[2] Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород. // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 130-летию Белгородского государственного университета. Белгород, 2006, 170-173.

**Свойства Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15, модифицированного имидазольной ионной жидкостью.**

**Тябликов И.А., Онищенко М.И.**

*студент, аспирант*

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

*E-mail: [igortabl@yahoo.com](mailto:igortabl@yahoo.com), [mionishchenko@rambler.ru](mailto:mionishchenko@rambler.ru)*

В последнее десятилетие класс ионных жидкостей (ИЖ) привлекает к себе пристальное внимание исследователей различных областей современной химии. Одним из направлений применения этих веществ является создание на их основе каталитических композиций. Такие композиты, как правило, представляют собой подложку, на которую нанесен слой ионной жидкости. Ионная жидкость может быть связана с поверхностью подложки за счет ее химического взаимодействия с поверхностью носителя [1] и за счет ее физической адсорбции на поверхности [2]. Благодаря своей природе, ИЖ является полярной средой, что делает ее прекрасным стабилизатором металлических частиц – активного компонента катализатора, препятствуя их агрегации [3]. Такие каталитические композиции проявляют высокую активность и селективность в процессах окисления, восстановления, гидроформилирования, кросс-сочетание и др. Несмотря на преимущества катализаторов с иммобилизованными ионными жидкостями, при протекании жидкофазных процессов имеет место потеря активного компонента катализатора [4], таким образом, наиболее перспективно применение таких катализаторов в газофазных процессах.

Объектами исследования данной работы стали носители, полученные адсорбцией 1-метил-3-бутилимидазолий бромида на поверхности мезопористого молекулярного сита SBA-15, содержание ИЖ при этом варьировали от 17 до 50% мас. Исходный и модифицированные носители охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: N<sub>2</sub>-БЭТ, ДТА-ТГ, МУРР, СЭМ, ПЭМ. Установлено, что увеличение содержания ИЖ в образце приводит к изменениям пористой структуры мезопористого сита. Второй группой объектов стали модифицированный силикаты, с уже введенным в слой ИЖ активным компонентом катализатора – палладием. Их свойства были изучены в непрерывном процессе газофазного гидрирования гексена-1. Установлено, что полученные катализаторы активны в процессе, однако, помимо целевого продукта гидрирования – гексана, в ходе реакции образуются побочные продукты – изомеры гексена-1.

[1] Sasaki T., Zhong Ch., Tada M., Iwasawa Y., Chemical Communication. (2005) 2506-2508.

[2] Valkenberg M. H., deCastro C., Hölderich W. F., Chemistry. 4 (2002) 92.

[3] Virtanen P., Karhub H., Kordasc K., Mikkolaa J.-P., Chemical Engineering Science, 62 (2007) 3660 – 3671.

[4] Mehnert C. P., Cook R. A., Dispenziere N. C., Afeworki M., J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12932.

[5] Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Microporous and Mesoporous Materials, 125 (2009) 170-223.

**Подсекция «Квантовая химия»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.ф.-м.н., проф. Бучаченко Алексей Анатольевич

**Секретарь:** н.с., к.ф.-м.н. Безруков Дмитрий Сергеевич

**Жюри:** д.ф.-м.н. Столяров А.В.

д.ф.-м.н. Чугреев А.Л.

д.х.н. Рощина Т.М.

д.х.н. Цирлина Г.А.

д.х.н. Богданова Ю.В.

к.ф.-м.н., с.н.с. Пупышев В.И.

**Выбор потенциальной функции для описания межмолекулярных взаимодействий в жидком метаноле**

*Алексеев Евгений Сергеевич*

*Студент*

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

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

Методом молекулярной динамики с использованием различных наборов потенциальных функций на основе силовых полей AMBER и OPLS-AA исследована топология водородных связей в жидком метаноле. В частности, были рассмотрены разные способы описания водородных связей, предлагаемые в силовом поле AMBER. Моделирование проводилось для кубической ячейки, содержащей 216 молекул метанола.

В ходе работы были рассчитаны функции радиального распределения для расстояний между атомами кислорода молекул метанола и топологические характеристики водородных связей (распределение молекул по агломератам, максимальное количество молекул в агломерате и др.). Проводилось сравнение данных, полученных с использованием разных наборов потенциальных функций.

При использовании силового поля AMBER без отдельного учета энергии водородных связей с табулированными значениями атомных зарядов получено, что метанол образует непрерывную сетку водородных связей. При отдельном учете в данном силовом поле водородных связей – с помощью потенциала Леннард-Джонса «6-12» для атомов кислорода, получено, что в метаноле образуются агломераты со средним числом молекул в них 23 с вероятностью около 4%, при этом одиночных молекул менее 1%. Расчетная вязкость для этих моделей оказывается выше экспериментальной.

При альтернативном описании водородных связей: с помощью потенциала «10-12», учитывающего межмолекулярное взаимодействие атомов кислорода и водорода (также предлагаемом в силовом поле AMBER), а также в модели OPLS-AA, – получено, что в структуре метанола преобладают цепочки из 3-4 молекул, а количество одиночных молекул составляет 25-35%. Расчетная вязкость для этих моделей совпадает с экспериментальной. Эти результаты наилучшим образом согласуются с доступными литературными данными.

Получено, что результаты топологического анализа могут зависеть от выбранного геометрического критерия образования водородной связи. В работе в качестве критерия выбраны межмолекулярные расстояния O...H 2.6 Å и O...O 3.3 Å. Установлено, что с увеличением этих расстояний получают крупные агломераты из молекул, связанных водородной связью, которые включают большую часть молекул в расчетной ячейке, а при меньших расстояниях значительно возрастает число молекул, участвующих в образовании водородной связи.

**Термодинамическое описание процесса сорбции методом молекулярной динамики**

**Голубев Н.В.**

*Студент*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

*E-mail: golnik@inbox.ru*

Компьютерное моделирование является одним из эффективных методов изучения сложных систем. В частности, моделируя поведение частиц и используя аппарат статистической термодинамики, можно перейти от описания свойств системы к ее термодинамическим функциям.

Данная работа посвящена разработке подхода, который позволит анализировать результаты молекулярно-динамических траекторий методами статистической физики, в частности, вычислению значений внутренней энергии и энтропии системы по данным молекулярно-динамического эксперимента.

В качестве модельной системы была выбрана частица, помещенная в термостат, на которую наложен внешний потенциал. Статистическая термодинамика позволяет связать микроскопическую характеристику системы - сумму по состояниям с макроскопическими функциями системы, такими как внутренняя энергия и энтропия. Однако получить и далее работать с многомерной фазовой плотностью распределения вероятностей довольно сложно.

В работе предложен подход, в котором предлагается редуцировать фазовую плотность распределения вероятностей, перейдя к зависимости только от энергии. Для этого необходимо осуществить переход от координат  $(p, q)$  фазового пространства к новым координатам, одна из которых будет играть роль энергии. Анализ уравнений движения на основе формализма Гамильтона-Якоби позволил установить, что такой переход возможен, при этом вторая координата играет роль тригонометрического аргумента в законе движения, и при интегрировании дает период колебаний частицы в выбранном потенциале.

Предложенный подход был применен к анализу задачи сорбции одноатомного газа на гладкой поверхности. Используя траекторию движения одной частицы, была рассчитана энергетическая плотность распределения вероятностей. Пользуясь уравнением Планка, связывающим плотность распределения с энтропией системы и перейдя к новым координатам, было получено уравнение, позволяющее рассчитать энтропию системы из энергетической плотности распределения. Кроме этого, в полученное уравнение входит период колебаний частицы в выбранном потенциале, который зависит от полной энергии системы и в общем случае в аналитическом виде не выражается. Однако, эту зависимость можно выразить через статистический интеграл, который рассчитывают в точке минимума потенциала, при этом приняв период колебаний в этой точке совпадающим с гармоническим.

На основе этого была оценена константа равновесия процесса сорбции и получена следующая формула для расчета концентрации сорбированных на поверхности частиц:

$$[A_{адс}] = \frac{p}{RT} \frac{V}{A} \sqrt{2\pi m RT} \frac{\rho(\xi_{\min})}{2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}} \exp\left\{-\frac{2\Delta U - \xi_{\min}}{RT} + \frac{1}{2}\right\},$$

где  $\xi_{\min}$  - точка минимума потенциала,  $\rho(\xi_{\min})$  - значение энергетической плотности распределения в точке минимума,  $V$  и  $A$  - стандартные состояния процесса сорбции.

Таким образом, получив энергетическую плотность распределения методами молекулярной динамики и пользуясь полученными в работе выражениями, мы можем предсказывать результаты экспериментов по сорбции различных веществ на границе раздела фаз, что может найти широкое применение в адсорбции, катализе и хроматографии.

**Теоретическое изучение влияния числа слоев на свойства тонких пленок SiC**

*Елисеева Н.С., Толстая А.В.*

*студент, аспирант*

*Сибирский федеральный университет, химическое отделение, Красноярск, Россия*

[nataxa1.09@mail.ru](mailto:nataxa1.09@mail.ru)

Тонкие пленки SiC являются перспективным материалом с точки зрения создания гетероструктур, применяемых в электронных приборах на основе гетеропереходов. Где важно качество, получаемого образца. Предсказанный теоретически 2D SiC является прямозонным проводником и представляет собой перспективный материал оптоэлектроники. Цель работы являлось теоретическое изучение термодинамической стабильности и электронной структуры тонких пленок политипов 3C, 2H и 2D SiC в зависимости от числа слоев, исследование систем 2D SiC/Mg (0001) и 2D SiC/Zr (0001).

Расчеты были выполнены с помощью квантово-химического пакета VASP в рамках формализма функционала плотности (DFT), основанного на приближении локальной плотности (LDA), с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербилята.

В ходе работы проводилась оптимизация элементарных ячеек политипов 3C (объемного, тонкой пленки, с реконструкцией (2x2) обеих поверхностей (001)), 2H и 2D SiC, в которых постепенно наращивалось число слоев. Для сравнения термодинамической стабильности структур рассчитывалась энергия, приходящаяся на одну формульную единицу SiC. До 5 слоев наиболее стабилен 2D SiC, в который при данном числе слоев переходит 2H. Начиная с 5 слоев реконструированный 3C-SiC стабильнее. Политип 2H близок к нему по энергии ( $\Delta E \sim 0.33$  эВ), и с точки зрения термодинамики они могут образовываться равновероятно, что объясняет присутствие в синтезируемых образцах как кубической модификации SiC, так и гексагональной (2H, 4H, 6H). При изучение электронной структуры тонких пленок установлено, что электронные свойства зависят не только от политипа SiC, но и числа слоев. При переходе от объемного кристалла (полупроводника) к тонким пленкам 3C-SiC, 2H-SiC становятся проводниками. 2D SiC не зависимо от числа слоев – полупроводник.

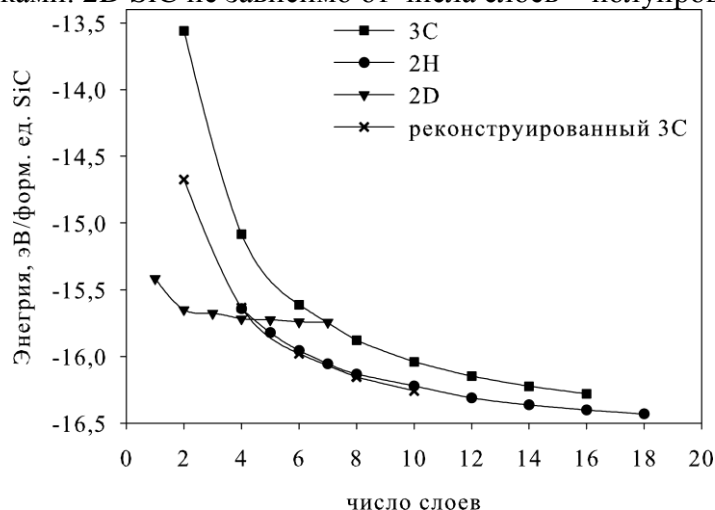


Рисунок 1 Зависимость энергии, приходящейся на одну формульную единицу SiC, от числа слоев

Согласно результатам исследования систем 2D SiC/Mg (0001) и 2D SiC/Zr (0001), для первой наиболее выгодна конфигурация 2D SiC (C-top, Si-hcp) и (Si-top, C-fcc), для второй – (C-top, Si-hcp). Величина выхода атома углерода из плоскости монослоя SiC незначительна в системе с Mg (0001) по сравнению с Zr (0001) и составляет 0,08 Å. Следовательно, в качестве материала подложки для выращивания 2D SiC можно рекомендовать Mg (0001).

**Структура и энергетика тиадиазолсодержащего порфириноида с увеличенной координационной полостью**

**Жабанов Юрий Александрович**

*Аспирант*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

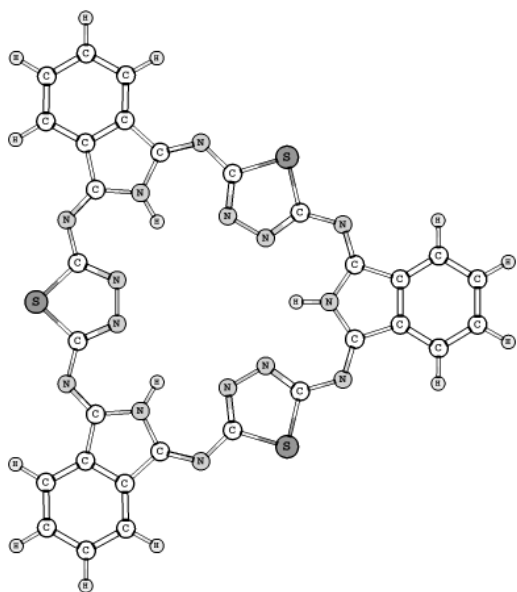
*кафедра физики, Иваново, Россия*

*E-mail: zhabanov@gmail.com*

В последние годы наблюдается повышенный интерес к аналогам порфиразинов и фталоцианинов с модифицированным ядром, в котором один или два пиррольных или изоиндольных фрагмента заменены остатками ароматических диаминов. Настоящая работа посвящена исследованию структуры тиадиазолсодержащего порфириноида с увеличенной координационной полостью ( $C_{30}H_{15}N_{15}S_3$ ) при помощи синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента и квантово-химических расчетов. Также проведено изучение процесса сублимации данного соединения методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Квантово-химические расчеты геометрического строения и частот колебаний соединения  $C_{30}H_{15}N_{15}S_3$  проведены с использованием метода теории функционала плотности (функционалы B3LYP и M06) в комбинации с валентно-трехэкспонентным базисным набором cc-pVTZ. Расчеты проведены с помощью программ PC GAMESS 7.1 и NWChem 5.1.

Электронографический эксперимент выполнен на комплексе аппаратуры «электронограф / масс-спектрометр» при температуре графитовой эффузионной ячейки 742(10) К. Зарегистрированные одновременно со съемкой электронограмм масс-спектры свидетельствуют о конгруэнтной сублимации препарата, сопровождающейся присутствием в газовой фазе только мономерных молекул.



Исследования процесса сублимации проводились с помощью масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для высокотемпературных исследований. Исследуемое вещество испарялось методом Кнудсена с использованием ячейки из нержавеющей стали. При температуре 706-798 К в масс-спектре наиболее интенсивным является ион ( $m/z = 681$ ), который соответствует молекулярной форме данного вещества. Остальные ионы, зарегистрированные в масс-спектре в указанном интервале температур, имеют низкую интенсивность (3-4% от интенсивности молекулярного иона). Ионов, соответствующих олигомерным формам зарегистрировано не было. Энтальпия

сублимации, рассчитанная по второму закону термодинамики составила 250(2) кДж/моль.

Установлено, что молекула тиадиазолсодержащего порфириноида  $C_{30}H_{15}N_{15}S_3$  имеет плоскую структуру симметрии  $D_{3h}$  (см. рис.). Атомы серы в тиадиазольных фрагментах ориентированы наружу. Результаты, полученные методом газовой электронографии, находятся в хорошем согласии с результатами, проведенных квантово-химических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00884а).

**Молекулярно-механический подход в вычислении матричного колебательного сдвига димера марганца**

**Корчагина К.А.**

студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

*korchagina-ksenia2011@yandex.ru*

Димер марганца – слабосвязанная молекула, которая имеет очень высокую энергию s-d взаимодействия, что делает частично стабильную спин-поляризационную  $3d^5 4s^2$  электронную конфигурацию основной, что обуславливает интерес к моделированию данной системы. Результаты высокоточного теоретического моделирования дают оценку величины колебания  $Mn_2$  в  $40 \text{ см}^{-1}$  [1], тогда как данные по КР-спектроскопии в аргоновой матрице –  $59 \text{ см}^{-1}$  [2]. Цель данной работы заключалась в определении величины колебательного сдвига Mn-Mn в аргоновой матрице в рамках гармонического приближения с использованием молекулярно-механической модели.

Для решения поставленной задачи по данным [1] построены потенциалы взаимодействий Mn-Mn, Mn-Ar, Ar-Ar, которые аппроксимированы кусочно-гладкими потенциалами вида «exp – spline  $S_3^1 - C_6$ ». Сгенерированы и оптимизированы системы размера 1, 2, 3, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000 (число атомов Ar), для которых рассчитаны значения частот колебаний димера марганца путем вычисления матриц Гессе в масс-взвешенных координатах. Для идентификации частот колебаний Mn-Mn использовали приближение «замороженной матрицы» и вычисляли вклады движения Mn в каждую частоту. Значения полученных частот усредняли алгебраически, с учетом Больцмановского веса каждой найденной геометрии и с учетом Больцмановских весов только энергий взаимодействий Mn-Mn и Mn-Ar. Все методы дали схожие (в пределах  $5 \text{ см}^{-1}$ ) оценки. Более достоверным по нашему мнению является способ усреднения с Больцмановским фактором по энергии подсистемы «аргон-марганец».

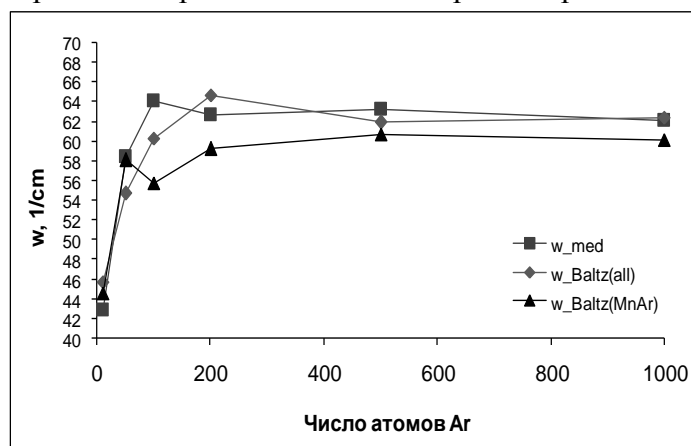


Рис.1. Зависимость частот колебания Mn-Mn от числа атомов аргона в системе

В результате выполненной работы выявлено, что молекулярно-механическая модель может быть использована для моделирования колебаний Mn-Mn в аргоновой матрице; система, содержащая 200 атомов аргона, дает результат, достаточный для описания колебаний  $Mn_2$  в матрице Ar; частота колебаний Mn-Mn в аргоне составляет  $62 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов НИВЦ МГУ на СК «Чебышев».

### Литература

[1] Buchachenko A.A., Chalasinski G., Szczesniak M.M. Electronic structure and spin coupling of the manganese dimer: The state of the art of *ab initio* approach // The Journal of chemical Physics. 2010, №132.

[2] Bier K.D. et al. The resonance Raman and visible absorbance spectra of matrix isolated  $Mn_2$  and  $Mn_3$  // The Journal of chemical Physics. 1988, №89(6).



**Строение 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона и его замещённых производных:  
квантовохимическое исследование.**

**Кроик Роман Владимирович**

*Аспирант*

*Научно-исследовательский институт химии*

*Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского,*

*Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: krv@ninodom.ru*

Методом теории функционала плотности (DFT) на уровне B3PW91/6-31G(d), исследовано пространственное строение изолированных молекул замещённых (хлор-, эпокси- и др. группами) и незамещённых ди-*трет*-бутилортобензохинонов. Для этого выполнена полная оптимизация геометрии молекул на данном уровне теории. Сравнение значений длин связей, валентных и диэдрических углов в молекулах с аналогичными данными рентгеноструктурного анализа РСА [1] указывают на хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов, что даёт право использовать выбранные функционал и базис для расчета более сложных систем, в частности исследование пространственного и электронного строения рассматриваемых объектов в молекулярном кристалле, расчёт электронно-возбуждённых состояний, специфической и неспецифической сольватации, пути реакции.

Квантовохимический расчет, выполненный для системы, моделирующей молекулярный кристалл простейшего представителя – 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона, включающей 32 молекулы хинона в 8 элементарных ячейках, показал, что геометрия отдельных молекулярных субъединиц, входящих в состав кристалла, практически не меняется по сравнению с аналогичными данными, полученными в результате расчетов для изолированных молекул. Данный результат получен в рамках двуслойной модели ONIOM: высший слой – одна элементарная ячейка, низший слой – окружающие семь ячеек, зафиксированные для подавления потери каркаса кристалла.

Установлено, что растворитель (*n*-нонан), использованный в ряде фотохимических исследований замещённых хинонов [2], практически не влияет на геометрию молекул. Расчёт неспецифической сольватации молекул хинона выполнен с использованием модели реакционного поля SCRF для континуальной модели РСМ. Низкие значения энергии взаимодействия углеводорода с молекулами хинона ( $\approx 7-10$  кДж/моль) указывают на преимущественно дисперсионные взаимодействия в системе. Расчёт энергии взаимодействия изолированных молекул с молекулами *n*-нонана в рамках «чистого» DFT (без использования модели реакционного поля) также свидетельствуют о незначительном химическом взаимодействии между хиноном и растворителем.

Расчёт возбуждённых состояний молекул хинонов с различными электронодонорными заместителями на основе время-зависимой теории функционала плотности TD-DFT, с учётом растворителя (*n*-нонан), показал снижение энергии первых синглетных  $A_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) состояний в области 2,5-3,0 эВ. Оптимизация геометрии первого возбуждённого состояния молекул демонстрирует удлинение связей C=O, C=C и C-C, приближая структуры к выгодным для фотохимических превращений конфигурациям.

Для расчёта использован программный пакет Gaussian-09. Задание исходной геометрии и визуализация конечных структур осуществлялись с помощью программного обеспечения, разработанного в НИИ Химии ННГУ.

**Литература:**

1. Cambridge Structural Database: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>
2. Мищенко О.Г. Кинетические особенности и механизм фотопревращения *орто*- и *пара*-хинонов в среде насыщенных углеводородов. Дис. к-та хим. наук. – Н. Новгород, 2009.

Квантовохимическое изучение особенностей присоединения димеров формальдегида к алкенам

Купова О.Ю., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.

аспирант

Башкирский Государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

Email: olgakupova@gmail.com

Реакция Принса представляет собой электрофильное присоединение альдегида или кетона к алкену или алкину, сопровождающееся захватом нуклеофила [1]. Продуктами реакции Принса, в зависимости от условий реакции, являются: 1,3-диоксаны, 1,3-диолы, гидрированные пираны, аллиловые спирты и оксетаны [2].

Экспериментальным [3] и расчетным путями [4] убедительно показано, что наличие олигомеров формальдегида является одним из необходимых условий для образования кислородсодержащих гетероциклов по реакции Принса.

В настоящей работе с использованием приближения MP2(fc)/6-31G(d,p) определены термодинамические параметры реакции образования оксетанов из алкенов и димера формальдегида. Расчеты проводились без учета влияния среды.

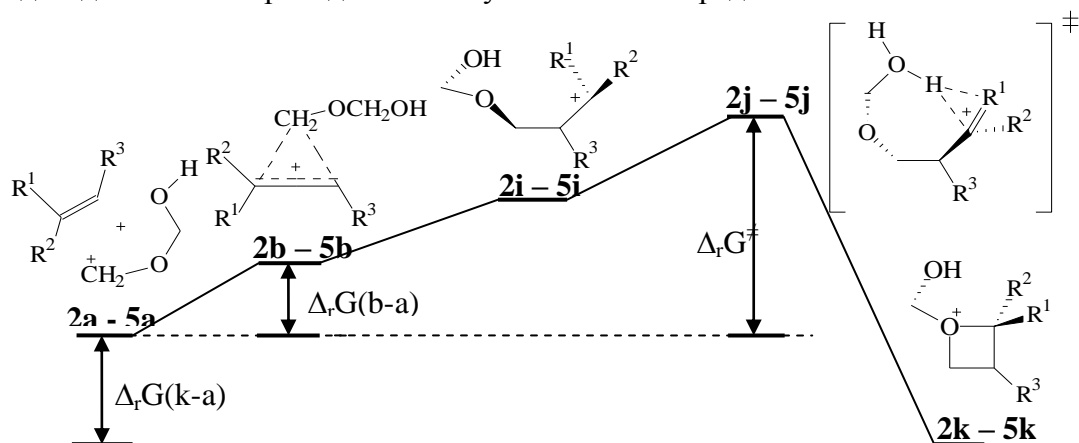


Рис.1. Схема образования оксетанов из алкенов и димера формальдегида.

Согласно представленной схеме димер формальдегида предварительно образует с алкенами (1a-4a) соответствующие π-катионы (1b-4b), которые изомеризуются в σ-катионы (1c-4c). σ-катионы трансформируются через переходное состояние (1d-4d) в оксетановый цикл (1e-4e).

Таблица 1

Энергетические параметры реакций образования оксетанов, кДж/моль.

№	Алкен	$\Delta_r G_{298}^\ddagger$	$\Delta_r G_{298}(b \rightarrow a)$	$\Delta_r G_{298}(e \rightarrow a)$	$\Delta_r G_{298}(d \rightarrow b)$
1	пропилен	270.5	92.0	15.7	178.2
2	бутен-1	197.5	53.7	5.2	143.8
3	изобутилен	98.2	36.9	4.5	64.9
4	транс-бутен-2	188.5	43.0	5.3	143.6

Расчетные значения энергии активации Гиббса реакции показывают, что пропилен тяжелее всего вступает в эту реакцию. Наименьшие значения энергии активации принимает при вовлечении в реакцию замещенных алкенов – изобутилен, транс бутен-2.

Литература

1. Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г. // БашХЖ. 1997. Т.4, №3. С.10
2. Шепелевич И.С., Талипов Р.Ф. Циклизация циклогексена с формальдегидом в трифторуксусной кислоте // БашХЖ. – 2003. – Т.10. - V.4. - С. 58-60.
3. The Olefin-Aldehyde Condensation. The Prins Reaction. E. Arundale, L. A. Mikeska Chem. Rev.; 1952; 51(3); 505-555.
4. The intermediacy of oxetanes in the prins reaction. Meresz, Otto; Leung, Kin P.; Denes, A. S. Tetrahedron Letters, Volume 13, Issue 27, 1972, Pages 2797-2800.

**Влияние учета растворителя на относительную стабильность анионных форм урацила и его производных**

**Лукманов Т.И.**

*магистрант*

*Башкирский государственный университет*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: burf@destructio.ru*

Урацил и его производные являются слабыми кислотами, поэтому повышение рН раствора до 10-11 приводит к отрыву протона от одного из атомов азота пиримидинового кольца. Теоретически возможно образование четырех различных анионов, но по результатам предварительных расчетов были выбраны две более устойчивые формы, которые можно представить как депротонирование дикето-таутомера.

Все расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09.

Относительная устойчивость анионов была изучена с использованием метода TPSS/6-311+G(d,p) в рамках нескольких моделей (M1–M8):

M1. Расчет в газовой фазе без учета растворителя.

M2. Расчет в газовой фазе с учетом влияния воды как поляризованного континуума (PCM).

M3. Комплексы урацила с 5 молекулами воды, то есть учет специфической сольватации.

M4. Комплексы урацила с 5 молекулами воды с учетом влияния воды как поляризованного континуума (PCM).

M5. Учет неспецифической сольватации по процедуре ExternalIteration. В этом случае оптимизация невозможна, использовались геометрические параметры из модели M2.

M6. Аналогично M5, но со значением alpha (мультипликатор Ван-дер-Ваальсовых радиусов для электростатических взаимодействий) равным 0,75.

M7. Аналогично M5, но с использованием геометрических параметров из модели M4.

M8. Аналогично M6, но с использованием геометрических параметров из модели M4.

В таблице даны значения энергии ( $\Delta E$ ) в кДж/моль, полученные по формуле:

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
5NH <sub>3</sub> U	-37,3	-7,4	-14,5	-1,8	-8,5	-6,5	-4,0	-2,2
5BrU	-51,0	-19,4	-27,3	-5,4	-19,8	-13,4	-7,0	-3,9
5CHOU	-58,8	-26,2	-30,9	-15,0	-28,8	-21,9	-12,2	-10,3
5CIU	-50,8	-18,5	-27,3	-4,6	-19,6	-11,5	-7,4	-4,0
5FU	-45,6	-13,5	-24,4	2,3	-15,3	-10,4	-4,9	-3,1
5CH <sub>3</sub> U	-48,1	-15,1	-23,5	-0,1	-16,7	-11,4	-5,9	-4,4
5NO <sub>2</sub> U	-68,3	-34,1	-35,9	-18,5	-34,6	-26,9	-15,8	-13,0
5OH6CH <sub>3</sub> U	-24,4	-4,1	-9,8	3,1	-1,0	-1,3	4,6	3,9
5OHOA	11,0	9,9	14,8	13,3	8,0	2,6	12,0	11,3
5OHU	-23,3	-1,9	-7,4	4,7	-1,9	-1,4	3,4	3,1
6NH <sub>3</sub> U	-74,8	-33,6	-23,7	-22,3	-35,8	-28,6	-23,3	-18,3
U	-52,1	-19,0	-26,3	-5,8	-18,8	-12,5	-6,5	-5,6

$$\Delta E = E_{N1 \text{ anion}} - E_{N3 \text{ anion}}$$

Для большинства производных во всех моделях N1 анион выглядит предпочтительнее. Учет гидратации оказывает заметное влияние на относительную

**Квантово-химическое исследование механизма озонолиза галогенсодержащих производных этилена и ацетилена**

Майоров А.В.<sup>1</sup>, Мамин Э.А.<sup>1</sup>, Крисюк Б. Э.<sup>2</sup>, Попов А. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Биохимической Физики РАН им Н. М. Эмануэля, Москва, Косыгина 4, [hruk@list.ru](mailto:hruk@list.ru)

<sup>2</sup>Институт Прикладной Химии и Физики РАН, Черноголовка, [bkris@mail.ru](mailto:bkris@mail.ru)

Реакция присоединения озона к двойной и тройной связи олефинов широко известна, и давно применяется в аналитической химии, в медицине, в производстве. Несмотря на это, до сих пор нет детального понимания того, как от окружения реакционного центра зависит механизм озонолиза. Наша цель понять, как влияют кратность связи, заместители вблизи реакционного центра и сопряженность двойной связи на константу скорости и механизм вышеупомянутой реакции. Предыдущие исследования однодетерминантными методами DFT, MP2, CCSD, QCISD показали, что основной механизм влияния на константу скорости реакции это конкуренция двух механизмов присоединения озона к двойной связи: механизм симметричного согласованного 1,3-циклоприсоединения, когда озон присоединяется к углеродам двойной связи обоими крайними кислородами (Криге) или по бирадикальному механизму, когда озон атакует связь одним из своих краевых кислородов (Демур).

Однако однодетерминантные методы непредсказуемо искажают значение константы скорости, поэтому на их основе можно делать только выводы качественного характера.

В нашей работе мы сравниваем константы скорости озонирования по обоим механизмам для различных веществ: с обычной двойной связью — этилен, с сопряженной двойной связью - бутадиен и акролеин, с тройной связью – ацетилен, и фторзамещенные, монофторацетилен и монофторэтилен. Для сравнения используем многостадийную систему расчетов многоконфигурационными методами, которую мы разработали ранее, в которой сначала ищутся критические точки и производится IRC сканирование вдоль координаты реакции методом MCSCF(14,11)/aug-cc-pvdz, а потом проводится поточечное уточнение значений энергии методом MRMP2/aug-cc-pvdz точек вдоль координаты реакции.

В расчетах использовали программы PCGAMESS(firefly), GAMES US, GAUSSIAN 03, MOLTRUN.

**Расчет свойств молекул кислородсодержащих соединений плутония при помощи прецизионной модели релятивистских псевдопотенциалов.**

**Мальков С.С.**

*Аспирант*

*Московский Педагогический Государственный Университет,  
химический факультет, Москва, Россия*

*Email sergmalkof@gmail.com*

Релятивистская двухкомпонентная модель, определенная релятивистским псевдопотенциалом малого атомного остова [2] в сочетании с методами теории функционала плотности применена к описанию свойств молекул кислородсодержащих соединений плутония в основных электронных состояниях. Расчеты проводились с использованием специально разработанных наборов базисных функций гауссова типа, оптимизированных с учетом спин-орбитального взаимодействия. Для оценки надежности используемой модели и оптимального выбора приближения для обменно-корреляционного функционала проводилось сравнение расчетных энергий реакций с участием моно- и диоксида плутония с соответствующими значениями, полученными из анализа экспериментальных данных [3]

Одной из основных задач настоящей работы была проверка гипотезы о существовании симметричной тетраэдрической формы  $\text{PuO}_4$  [1]. Расчеты с использованием различных обменно-корреляционных функционалов однозначно предсказывают равновесную квадратную структуру  $D_{4h}$ , поскольку разность энергий между тетраэдрическим минимумом и равновесной структурой составляет величину порядка 2.5 эВ. Пренебрежение магнитными релятивистскими взаимодействиями, означающее переход к скалярному релятивистскому приближению не влияет на данный результат. Гипотеза о существовании изомеров  $\text{PuO}_4$ , содержащих пероксидные группировки, также не получила подтверждения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 12-03-00821)

1. Киселев М.Ю., Никонов В.М., Долженко В.Д. и др. Спектроскопическое исследование тетроксидов плутония // Доклады РАН. Т. 426, no. 1. С.51-55.
2. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A., Titov A.V. Shape-consistent relativistic effective potentials of small atomic cores// Int. Rev. At. Mol. Phys., 2010. V.1, no.1. P. 63-72.
3. Marcalo J. Gibson JK. Gas-phase energetics of actinide oxides: an assessment of neutral and cationic monoxides and dioxides from thorium to curium// J. Phys. Chem., 2009, V. 113, no. 45. P. 12599-12606

**Влияние деформации двойной связи на скорость  
реакции озона с монохлорэтиленом и дихлорэтиленом.**

**Крисяк Б.Э.<sup>1</sup>, Майоров А.В.<sup>2</sup>, Мамин Э.А.<sup>2</sup>, Попов А.А.<sup>2</sup>**

*Аспирант*

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Институт Биохимической физике им.Эмануэля РАН,  
Москва, Россия*

*E-mail: [yeldar443@mail.ru](mailto:yeldar443@mail.ru)*

Реакции озона с двойной связью уделено много внимания в литературе, в связи с ее важностью в задачах экологии, материаловедения, промышленности, медицины. В данной работе с помощью квантово-химических методов исследован механизм первичной стадии этой реакции. Рассмотрены два различных механизма присоединения озона к моно- и дихлорэтилену: симметричный (синхронное образование связей CO, механизм Криге) и несимметричный (механизм Демур). Оценены энергетические барьеры и константы скорости реакции. На основе данных о механизме проведен анализ влияния деформации реакционного центра на константу скорости и энергию активации данной реакции, ее изменение по сравнению со свободной реакцией. Зависимость как отдельных констант скорости от деформации двойной связи C=C так и суммарной константы скорости реакции озон + олефин важна для оценки влияния растягивающих напряжений, возникающих в циклоолефинах, полимерах, на границах кристаллов.

Расчеты вели в приближении DFT (B3LYP, PBE0, BHandHLYP, TPSSH, M06) и ab initio MRMP2(14,11), CCSD в базисах 6-31+G\*\*, aug-cc-pvDz, cc-pvTz как в открытых так и в закрытых оболочках. Были использованы программы GAUSSIAN, US GAMESS, FireFly. Для расчета термодинамических функций использовали MOLTRAN. Расчет константы скорости произведен на основе теории переходного состояния. Оценены жесткости C=C связи в переходных состояниях и свободных молекулах олефинов, получены зависимости энергии активации и констант скорости от длины связи. Получены чувствительности к относительной деформации  $\alpha = d(\ln k)/d\varepsilon$ ,  $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ .

Выбранные методы показывают что суммарная константа скорости увеличивается с напряжением, а энергия активации падает. Для монохлорэтилена чувствительности константы скорости через разные переходные состояния в пределах точности расчетов не различаются.

Влияние заместителей на энергию амидной связи: квантово-химическое изучение

Марочкин Илья Иванович

Аспирант 3 года обучения

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

E-mail: [imaroch@gmail.com](mailto:imaroch@gmail.com)

Амидная связь N–C(O) является одной из основных функциональных групп в органической химии и играет важную роль в строении протеинов. Несмотря на то, что много исследований посвящено изучению различных свойств амидной связи, в литературе имеется крайне мало информации об энергиях диссоциации этой связи. Кроме того, эти величины рассчитаны на основе имеющихся экспериментальных данных по энтальпиям образования амидов и соответствующих радикалов

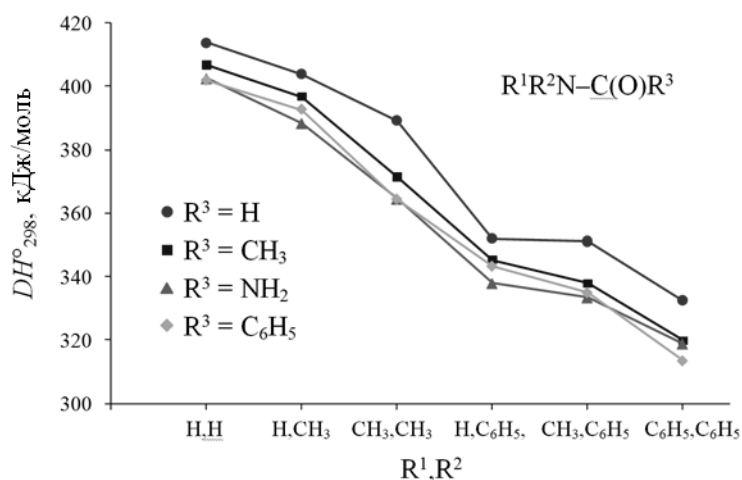
$$DH_{298}^{\circ}[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{R}^3] = \Delta H_{298}^{\circ}[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\bullet}] + \Delta H_{298}^{\circ}[\text{C}(\text{O})\text{R}^3] - \Delta H_{298}^{\circ}[\text{R}^1\text{R}^2\text{NC}(\text{O})\text{R}^3],$$

точность которых не всегда высока. Поэтому первым этапом настоящей работы явился расчет энтальпий образования различных амидов и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи N–C(O). Для расчетов выбран метод Gaussian 4 (G4), являющийся сегодня одним из наиболее точных в предсказании термодинамических величин.

Расчеты выполнены для 55 соединений. В большинстве случаев рассчитанные значения  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, как для веществ, так и радикалов. Использование метода изодесмических реакций позволило отнестись наблюдающиеся в ряде случаев расхождения к неточности экспериментальных величин. Для 10 молекул и 10 радикалов рекомендованы более надежные значения  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , полученные на основе теоретических расчетов. Точность рассчитанных величин оценивается в 4 кДж/моль.

Рассчитанные значения энергий связей можно разбить на три группы. Основная наиболее многочисленная группа, представленная преимущественно первичными или вторичными алкилзамещенными амидами, характеризуется энергиями диссоциации в диапазоне от 385 до 415 кДж/моль. Среднее значение для этой группы, ~400 кДж/моль, согласуется с величиной обычно принимаемой для энергии диссоциации амидной связи.

В двух других группах наблюдается увеличение величины энергии диссоциации связи (до 440 кДж/моль) или ее заметное понижение (до 313 кДж/моль). Увеличение энергии связи обусловлено, главным образом, наличием у карбонильной группы заместителей со свободной электронной парой, таких как C(O), NHC(O), OR, N<sub>3</sub> и др. Понижение энергии связи определяется заместителями у атома азота (Рис.). Установленная зависимость коррелирует с длинами связей N–C, а также с зарядом на атоме N и распределением электронной плотности свободной электронной пары атома азота, рассчитанными в рамках теории NBO.





Экспериментальное и теоретическое изучение строения

бензолсульфокислоты и ее замещенных

Медведева Юлия Сергеевна<sup>1</sup>

к.х.н.

Ивановский государственный университет,  
биолого-химический факультет, Иваново, Россия

E-mail: [juliya-1@list.ru](mailto:juliya-1@list.ru)

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое (B3LYP/сс-рVTZ) исследование строения молекул бензолсульфокислоты (БСК), 3-нитробензолсульфокислоты (3-НБСК) и 4-метилбензолсульфокислоты (4-МБСК).

Во всех рассматриваемых молекулах атом серы является хиральным центром, таким образом, каждый конформер имеет зеркальный антипод. Молекула БСК и симметрично замещенная молекула 4-МБСК имеют по одной паре энантиомеров, молекула 3-НБСК имеет 2 пары энантиомеров. Конформерам молекул соответствует модель строения  $C_1$ , в которой одинарная связь S-O(H) располагается почти ортогонально к плоскости бензольного кольца, а связь O-H практически заслоняет одну из связей S=O фрагмента SO<sub>3</sub>H. Для выяснения причин устойчивости полученной структуры выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности в молекулах, который показал, что стабилизация ортогонального положения связи S-O(H) по отношению к бензольному кольцу происходит благодаря существенному донорно-акцепторному взаимодействию натуральной связывающей  $\pi(C-C)$  орбитали бензольного кольца с разрыхляющей  $\sigma^*(S-O(H))$  орбиталью группы SO<sub>3</sub>H, а стабилизация несимметричного положения связи O-H – за счет аномального эффекта между двумя неподеленными электронными парами гидроксильного атома кислорода LP1(sp<sup>0.79</sup>) и LP2(p) и разрыхляющими орбиталями  $\sigma^*(C-S)$  и  $\sigma^*(S=O)$ . Кроме того, указанное положение связи O-H способствует образованию слабой внутримолекулярной водородной связи внутри группы SO<sub>3</sub>H. Выполнены расчеты

**Таблица.** Некоторые параметры молекул БСК, 4-МБСК и 3-НБСК, (углы в °, расстояния в Å)

Параметры	БСК	4-МБСК	3-НБСК
	C <sub>1</sub> -sym r <sub>h1</sub> -struct	C <sub>1</sub> -sym r <sub>h1</sub> -struct	C <sub>1</sub> -sym r <sub>h1</sub> -struct
(C-C) <sub>ср.</sub>	1.402(4)	1.403(3)	1.392(4)
C-S	1.770(5)	1.766(5)	1.784(6)
S-O	1.623(4)	1.618(4)	1.615(7)
∠C-C(S)-C	121.6 (12)	122.2(3)	121.2(12)
∠C-C(Me)-C	-	118.2(3)	-
∠C-C(N)-C	-	-	122.4(2)
φ S-C-C-C	180.0	180.0(4)	177.4
φ H-O-S-C	96(49)	107(34)	103.5(15)
R(f), %	3.30	3.26	3.2
E <sub>ВЗМО</sub> , эВ	-7.81	-7.51	-8.52
E <sub>НСМО</sub> , эВ	-1.59	-1.46	-3.20
ΔE, эВ	6.22	6.05	5.32

потенциальных функций внутреннего вращения групп -SO<sub>3</sub>H, -OH и заместителей -NO<sub>2</sub> или -CH<sub>3</sub> исследуемых молекул. Установлено, что метильная группа при температуре ЭГ эксперимента совершает свободное вращение, а вращение других групп является заторможенным.

Выполнено сравнение характеристик геометрического и электронного строения в молекулах БСК и ее нитро- и метилзамещенных (см. табл.). Показано, что введение электроноакцепторного заместителя (NO<sub>2</sub>) приводит к уменьшению средней длины связи C-C в бензольном кольце и увеличению длины связи C-S по сравнению с аналогичными параметрами незамещенной молекулы БСК. Введение электро-

нодонорного заместителя (CH<sub>3</sub>) действует в противоположном направлении. Так же в табл. приведены энергии граничных орбиталей, которые демонстрируют понижение энергии НСМО и ВЗМО при введении электроноакцепторного заместителя и их повышения при введении электронодонорного заместителя.

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И. за помощь в работе



**Моделирование несимметричных дендримеров методом броуновской динамики**

**Михайлов Иван Викторович**

*Студент*

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

*E-mail: georg\_om@mail.ru*

В последние время значительное внимание привлекают несимметричные регулярные дендримеры на основе природных аминокислот. Благодаря особенностям своего строения, и меньшей токсичностью по сравнению с симметричными полиамидными аналогами, они обладают уникальными биомедицинскими свойствами и могут выступать в качестве новых наноматериалов и молекулярных контейнеров для транспортировки различных лекарственных веществ. Поэтому изучение свойств несимметричных дендримеров имеет не только теоретический, но и практический интерес.

Первым шагом на пути изучения свойств выше приведенных макромолекул являлось создание обобщенной крупномасштабной компьютерной модели, в которой мономерные звенья дендримера принимались за «шарики», соединенные абсолютно жесткими связями, причем массы мономерных звеньев и их диаметры являлись единичными.

Моделировались несимметричные дендримеры с третьей по седьмую генерацию с соотношением длин соседних спейсеров  $\frac{1}{2}$ . В плане сравнения изучались другие схожие объекты – симметричные дендримеры, содержащие в составе спейсеров по одному, либо по два звена. Рассматривался случай полного протонирования терминальных мономеров и случай с недиссоциированными концевыми группами. В первом случае каждому терминальному звену присваивался заряд  $+e$ , а противоионам – такой же отрицательный заряд. Количество противоионов подбиралось таким образом, чтобы система в целом оставалась электронейтральной.

В качестве инструмента моделирования была выбрана броуновская динамика, в которой взаимодействия между частицами полимера учитывались явно, а взаимодействия с растворителем через случайные толчки и силы трения, поскольку, таким образом, исключаются из рассмотрения низкомолекулярные частицы растворителя, что значительно ускоряет и упрощает расчет траекторий.

Объемные взаимодействия между мономерными звеньями, не связанными между собой валентными связями, описывались с помощью потенциала Вика-Чандлера-Андерсона, учитывающего лишь отталкивание частиц друг от друга, что соответствует атермическому растворителю. В качестве программной реализации настоящих расчетов использовался вычислительный пакет DL POLY 4 версия 4.02.0.

В ходе работы был рассчитан ряд равновесных структурных характеристик, таких как радиус инерции, асферичность, ацилиндричность и анизотропия формы. Найдены функции распределения плотности мономерных звеньев дендримеров, отдельно их концевых групп, точек ветвления и противоионов, а также интегральные функции распределения заряда в системе относительно центра масс макромолекулы. Проведен анализ полученных результатов, найдены общие закономерности в зависимостях структурных характеристик дендримеров от их морфологии.

**Особенности взаимодействия золото-носитель на оксидной и углеродной поверхности в каталитических системах**

**Мухамедзянова Д.Ф.**

*Аспирант*

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

*E-mail: mukhamedzyanova@phys.chem.msu.ru*

Нанесенные наночастицы золота на носители различной природы проявляют высокую каталитическую активность в большом числе реакций. Носитель осуществляет несколько функций, включающих стабилизацию частиц наноразмера и создание новых активных центров на поверхности. Влияние носителя на рост и формирование наночастиц может быть использовано для создания новых высокоэффективных катализаторов с прогнозируемыми активными центрами в требуемой реакции, поэтому изучение взаимодействия золото-носитель является важной задачей.

В настоящей работе были рассмотрены два типа носителей: оксид магния и углеродный носитель. В качестве модели поверхности MgO(100) был выбран слэб, состоящий из 3 слоев. Углеродный носитель моделировали поверхностью графита(0001) из 2 атомных слоев. Все расчеты выполнены методом DFT/GGA PBE с использованием базиса плоских волн (ограничение в разложении - 340 и 320 эВ для систем, включающих MgO и графит, соответственно) и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербилта в программе CASTEP 5.5. Для описания зоны Бриллюэна был выбран (2x2x1) набор k-точек Мокхорста-Пэка. Адсорбционные центры поверхности при взаимодействии с золотом были рассмотрены на примере простой системы Au<sub>2</sub>/носитель. Процесс миграции изучен в системе Au/носитель. Влияние носителя на форму и заряд частицы было изучено в системе Au<sub>12</sub>/MgO(100). Расчеты выполнены с использованием СКИФ МГУ «Чебышёв».

Показано, что димер золота преимущественно располагается под углом к поверхности MgO(100) напротив кислородных центров с  $E_{\text{адс/атом}} = 154$  кДж/моль. В поле ионного соединения электронные оболочки золота поляризуются, но появление заряженных центров не отмечено. Изучение миграции атома золота на поверхности оксида магния показало, что атомы золота могут легко мигрировать между кислородными центрами с  $E_a = 15$  кДж/моль. В системе Au<sub>2</sub>/графит(0001) в результате адсорбции димер золота располагается предпочтительно перпендикулярно поверхности напротив углеродных центров с  $E_{\text{адс/атом}} = 118$  кДж/моль. Такое расположение димера золота на графите благоприятствует перекрыванию молекулярных орбиталей  $\pi$ -системы и d-орбиталей золота. Изучение миграции атома золота на поверхности графита показало, что атомы золота могут легко мигрировать двумя путями между углеродными центрами с  $E_a(1) = 3$  кДж/моль и  $E_a(2) = 12$  кДж/моль.

Планарные кластеры Au<sub>12</sub> при адсорбции на поверхности MgO(100) располагаются перпендикулярно с наименьшей поверхностью контакта, причем длина связи Au-Au параллельно поверхности увеличивается, под углом к поверхности – уменьшается, что влияет на морфологию частиц на поверхности оксида магния. Полученные закономерности об адсорбции частиц золота на поверхности MgO(100) и графита(0001) указывают на то, что рост частиц происходит по механизму Вольмера-Вебера с образованием объемных частиц, слабо связанных с поверхностью.

**Влияние факторов среды на энергетический профиль реакции активации метана комплексами золота с биофлавоноидами в мягких условиях: квантово-химический расчет**

**Никитенко Н.Г.**

*Научный сотрудник*

*Институт проблем химической физики РАН,*

*Московская обл., г. Черноголовка, Россия*

E-mail: ng\_nikitenko@mail.ru

В экспериментально разработанной биомиметической системе на основе комплексов золота с биофлавоноидами (рутином и кверцетином) было обнаружено окисление метана до метанола при комнатной температуре и атмосферном давлении [3-4]. При теоретическом моделировании взаимодействия золотохлористоводородной кислоты с избытком биофлавоноида в водной среде было найдено, что сначала образуются моноядерные аквакомплексы Au(I) с рутином [Au(H<sub>2</sub>O)Rut] (или кверцетином [Au(H<sub>2</sub>O)Qc]) [2], которые ассоциируют за счет аурофильных взаимодействий между атомами Au. Поэтому в системе основной формой комплексов являются биядерные комплексы [Au<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Rut]<sub>2</sub> (или [Au<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Qc]<sub>2</sub>) и их ассоциаты [1]. Таким образом, наиболее вероятным активным центром в системе является концевой атом Au би- или полиядерного цепочечного комплекса. Установлено, что разрыв связи C-H в метане протекает по механизму электрофильного замещения с участием молекулы воды. В данной теоретической работе рассмотрено влияние факторов среды на энергетический профиль реакций метана с биядерными комплексами Au(I), которые моделировались учетом дополнительных молекул воды и депротонированием биофлавоноидного лиганда по пирокатехиновому фрагменту. Найдено, что моно- и дианионные комплексы Au(I) с депротонированными одним или двумя биофлавоноидными лигандами, соответственно, реагируют с метаном с меньшими активационными барьерами и большими энергетическими выигрышами при образовании продукта, чем исходные нейтральные комплексы. Таким образом, учет слабощелочной среды (депротонирования лигандов) приводит к более выгодному энергетическому профилю процесса, что полностью согласуется с экспериментом [3-4]. В присутствии дополнительных молекул воды происходит согласованное смещение всего энергетического профиля. Таким образом, дополнительные молекулы растворителя, находящиеся во второй координационной сфере, не существенно влияют на энергетический профиль реакции. Все расчеты проведены в программе «Природа» методом функционала плотности PBE и расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK с помощью средств Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

**Литература**

1. Левченко Л.А., Голованова С.А., Ларионцева Н.В., Садков А.П., Войлов Д.Н., Шульга Ю.М., Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф. Синтез и исследование наночастиц золота, стабилизированных биофлавоноидами // Изв. АН, Сер. Хим. 2011. №3. С. 417-424.
2. Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование активации метана моноядерными комплексами золота(I) с биофлавоноидами с использованием метода функционала плотности // Альтернативная энергетика и экология. 2010. №8. С. 88-97.
3. Levchenko L.A., Kartsev V.G., Sadkov A.P., Shestakov A.F., Shilova A.K., Shilov A.E. Biomimetic models for NADH-dependent oxidation of methane with gold complexes of bioflavonoids // Dokl. Chem. 2007. V. 412. P. 35-37.
4. Levchenko L.A., Sadkov A.P., Lariontseva N.V., Kulikova V.S., Shilova A.K., Shilov A.E. Functional model of active center of au-protein from *Micrococcus Luteus* on the base synthetic complex Au-rutin // Dokl. Akad. Nauk. 2004. V. 394. №2. P. 272-273.


**Исследование реакции околопороговой ассоциативной ионизации при столкновениях атомов в высоковозбуждённых состояниях**

**Озеров Г.К.**

*студент*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
ozerow.georgiy.c@yandex.ru*

Реакции ионизации при медленных атомных столкновениях играют важную роль в процессах, протекающих в низкотемпературной плазме, газоразрядных и лазерных устройствах, и т.д. В частности, процессы ассоциативной ионизации и диссоциативной рекомбинации, протекающие в верхних слоях атмосферы Земли представляют интерес как основные процессы, влияющие на концентрацию ридберговских состояний молекул монооксида азота. Эта характеристика, в свою очередь, интересна, так как на них происходит резонансное комбинационное рассеяние спутникового сигнала.

Данная работа посвящена исследованию процесса ассоциативной ионизации вблизи порога реакции методом многоканального квантового дефекта на основе системы уравнений Липпмана-Швингера. В качестве объекта исследования была выбрана реакция . Согласно литературным данным именно этот процесс вносит наибольший вклад в реакцию образования монооксида азота. В рамках исследования важно было учесть следующие особенности структуры молекулярных термов. Ионный терм молекулы NO пересекается с адиабатическими термами трёх валентных конфигураций  $A'^2\Sigma^+$ ,  $B'^2\Pi$  и  $B''^2\Delta$  вблизи положения равновесия. Состояние  $B''^2\Delta$  взаимодействует с ридберговской серией  $nd^2\Delta(X^1\Sigma^+)$ . Конфигурация  $A'^2\Sigma^+$ , коррелирующая с основными состояниями атомов, взаимодействует с серией  $po^2\Sigma^+(X^1\Sigma^+)$ . Она заселяется по Ландау-Зингеру при взаимодействии с термом  $I^1\Sigma^+$  в точке  $R_c \approx 3\text{Å}$ . Состояние  $B'^2\Pi$  взаимодействует с серией  $po^2\Pi(X^1\Sigma^+)$ .

Из экспериментальных данных были получены зависимости адиабатических квантовых дефектов от значения главного квантового числа и межъядерного расстояния, и параметры адиабатических термов иона и отмеченных выше валентных конфигураций. В приближениях ангармонического осциллятора и осциллятора Морзе вычислена матрица реакции и найдены аппроксимации амплитуд оператора столкновений и сечения. Путём решения задачи вычисления сингулярных точек оператора столкновений были получены энергии ридберговских серий.

Таким образом, так как метод многоканального квантового дефекта на основе системы уравнений Липпмана-Швингера, являясь полуэмпирическим, даёт возможность избежать необходимости прямого вычисления спектра ридберговских состояний молекул и может применяться в условиях сильного нарушения адиабатической связи, а также не приводит к необходимости замены базисов непрерывного спектра конечными наборами, его применение к расчету реакции, проходящей с участием состояний ридберговского континуума, дало результаты, согласующиеся с экспериментальными.

**Применимость теории Редфилда для описания процесса первичного переноса  
электрона в реакционных центрах пурпурных бактерий *Rh. Sphaeroides*  
Поддубный В.В.**

*Студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

Сверхбыстрые процессы играют важную роль при протекании многих световых стадий фотосинтеза. К ним относится, в частности, первичный перенос электрона, происходящий в реакционных центрах фотосинтетических бактерий. Самым распространенным подходом для описания этого процесса является теория Редфилда [1], которая помимо рассмотрения когерентного переноса описывает и потерю энергии системы, т.е. её колебательную релаксацию. Основным итогом данной теории является система линейных дифференциальных уравнений (master equation), описывающая динамику элементов матрицы плотности. Однако, приближения, использованные в теории Редфилда, могут быть несправедливыми для задач моделирования фемтосекундной динамики. Так, например, коэффициенты в данной системе уравнений считаются постоянными во времени и действительными, что в общем случае неверно.

Применимость основных допущений теории Редфилда была рассмотрена на примере первичного переноса электрона в реакционном центре бактерии *Rh. Sphaeroides* при различных значениях температуры и потенциала неадиабатического взаимодействия электронных состояний. Значения температуры были выбраны низкими (57,5 К, 115 К, 230 К), поскольку при этом проявляется «ступенчатая» структура зависимостей заселенности продукта реакции от времени. Взаимодействие реакционной системы и белкового окружения (термостата) было описано с помощью спектральной функции

вида  $J(\omega) = \eta \cdot \omega \cdot e^{-\frac{\omega}{\omega_c}}$ , где параметр  $\eta$  определяет силу взаимодействия, а  $\omega_c$  – положение максимума спектральной функции. Значения этих параметров были выбраны таким образом, чтобы зависимости заселенности состояния с разделенными зарядами от времени, рассчитанные с помощью теории Редфилда, были схожи с аналогичными зависимостями, полученными экспериментально.

Для определения вклада каждого рассматриваемого приближения, для всех значений температуры и параметра взаимодействия электронных состояний были рассчитаны зависимости заселенности состояния с разделенными зарядами от времени в приближениях, где элементы тензора Редфилда были зависимы либо независимы от времени и действительны либо комплексны.

Сравнивая полученные кривые зависимости заселенности от времени, было показано, что во всех случаях мнимая часть и временная зависимость элементов тензора Редфилда могут вносить значительный вклад в динамику переноса электрона. Это можно объяснить тем, что мнимая часть элементов определяет некогерентный перенос электрона, а временная зависимость может давать большой вклад по причине того, что некоторые элементы тензора не достигают стационарного значения за времена, являющиеся характерными для переноса электрона.

При увеличении температуры расхождения результатов расчетов в различных приближениях увеличиваются. Это объясняется тем, что при повышении температуры растёт сила взаимодействия рассматриваемой системы с термостатом.

Таким образом, было показано, что применение теории Редфилда с постоянными и действительными элементами тензора диссипации для данного объекта является необоснованным.

**Литература**

1. Egorova D. et al., Chem. Phys., 2001, v. 268, p. 105

Оптимизация геометрии кластеров гексагидроксо – и  
гексагидропероксостаннат-ионов  
Семенов П.Е., Панкратов Д.А.

студент, доцент

Московский педагогический государственный университет, Химический факультет,  
Москва, Российская федерация

[PavelSemenov401@gmail.com](mailto:PavelSemenov401@gmail.com)

Гексагидропероксостаннаты щелочных металлов образуются в реакции обмена лигандов гидроксостаннатов с концентрированным пероксидом водорода. Данные соединения охарактеризованы рядом физико-химических методов, включая структурные. Однако остаются открытыми вопросы о возможной конформационной изомерии ионов  $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$ , а также локализации атомов водорода. Целью настоящей работы было проведение *ab initio* квантово-химических расчетов для кластеров  $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$  для поиска минимумов на поверхности потенциальной энергии. Оптимизация геометрии кластеров проводилась с использованием программного пакета Firefly в приближении Хартри-Фока (RHF) градиентным методом с применением функционала плотности V3LYP. Для контроля правомерности применяемой в работе методики, предварительно проводилось решение аналогичных задач для кластеров соответствующих гексагидроксостаннат-ионам -  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ , для которых в литературе достаточно много структурных данных. Для всех атомов, кроме водорода использовали наборы базисных функций и псевдопотенциалов – SBKJCS (для атома водорода использовался базис 311G из того же комплекса). Решение об использовании комплекса SBKJCS было обусловлено хорошим согласованием расчетных данных с экспериментальными.

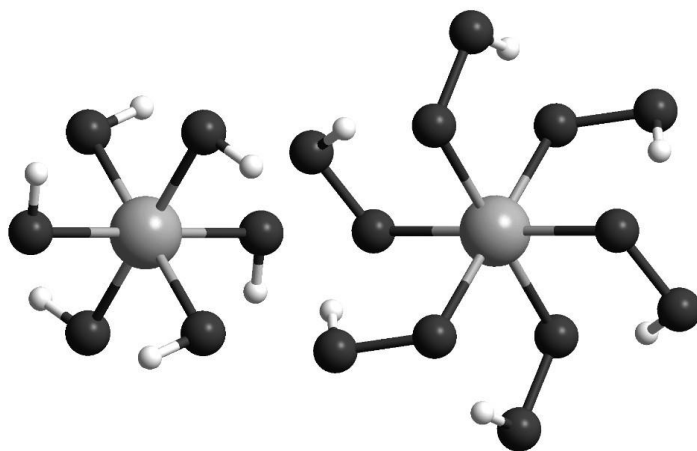


Рис. Конформеры  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  и  $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$   
симметрии  $C_{3i}$  с минимальной энергией.

Кластеры низших симметрий подтверждено существование конформационной изомерии. Для кластеров с минимальной энергией внутри каждой группы симметрии решена колебательная задача. Полученные частоты больше экспериментальных на  $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ , однако, мнимых частот не обнаружено, что подтверждает принадлежность полученных минимумов к локальным. Длины связей Sn-O для кластеров обоих типов различных симметрий лежат в интервале от 2.05 до 2.12 Å (экспериментальные данные - 2.06-2.07 Å). Длины связей O-H в среднем равны величине 1.01 Å. Для кластеров гексагидропероксостаннатов -  $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$  низших симметрий подтверждено образование внутримолекулярных водородных связей (длины водородных связей лежат в пределах от 1.66 до 2.25 Å), которые очевидно оказывают стабилизирующее влияние на кластеры соответствующих геометрий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198).

Оптимизация геометрий проводилась для кластеров различных симметрий. При этом выбор симметрии осуществлялся по принципу поглощения низших высшими. Это позволило исключить из рассмотрения некоторые, обладающие минимумом на ППЭ, кластеры с маловероятной геометрией.

По результатам расчетов установлена зависимость полных энергий ионов от их симметрии. Показано, что в рядах  $O_h - C_{4h} - C_{3v} - C_{3i} - C_i$ , энергия кластеров обоих составов понижается. Для

**Квантово-химическая релятивистская модель молекулы PdPt**

**Скворцов И.А., Ческидов А.В.**

*Студент*

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

*E-mail: sva\_06.90@mail.ru*

Молекулы димеров и смешанных димеров переходных металлов сложны для квантово-химического моделирования. Природа связывания в них имеет нековалентный характер, поэтому для их описания требуются многоконфигурационные подходы.

Структура нижних электронных состояний молекулы PdPt имеет следующие особенности. Химическая связь образуется по донорно-акцепторному механизму. Нижний кластер нерелятивистских состояний образован из  $^3\Phi$ ,  $^3\Delta$ ,  $^3\Pi$  и  $^3\Sigma^-$  термов, отвечающих  $d^8(\text{Pt})d^{10}(\text{Pd})s^2$  электронной конфигурации [1]. На диссоциации эти термы коррелируют с  $^1\text{S}(\text{Pd})$  и  $^3\text{F}(\text{Pt})$  атомными состояниями. Также следует учесть, что в подобных молекулах всегда присутствует очень сильное спин-орбитальное взаимодействие, часто принципиально меняющее порядок состояний [2].

В эксперименте реактивного охлаждения [3] в комбинации с двухфотонной ионизацией удалось оценить значение диссоциационного предела ( $D_0$ ). По причине плохого разрешения спектров спектроскопические параметры и симметрия основного состояния не были определены. В нашей работе мы поставили цель определить симметрию основного состояния и для него оценить значения спектроскопических параметров. Детали моделирования представлены ниже.

Все расчёты выполнены в программном пакете MOLPRO 2010.1 в группе симметрии  $C_{2v}$ . Для описания релятивистских эффектов использовались псевдопотенциалы 28MCDHF(Breit) для палладия и 60MCDHF(Breit) для платины в комбинации с базисными наборами cc-pVnZ-PP(n=T,Q). В качестве референса использовался метод CASSCF(20/12) (в активное пространство взяты орбитали, отвечающие на диссоциации  $s$  и  $d$  валентным орбиталам атомов). Усреднение проводилось по  $^3\Phi$ ,  $^3\Delta$ ,  $^3\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$  состояниям. Для каждого состояния проводился учёт электронной корреляции методами MR-ACPF, MR-AQCC и MRCI+Q. Для увеличения точности использовались связевые функции и дополнительный учёт основной корреляции. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по схеме SOCI на матричных элементах оператора Брейта-Паули.

Было обнаружено, что основное состояние молекулы PdPt имеет симметрию  $\Omega=2$  и образовано из  $^3\Pi$  состояния с примесью  $^3\Delta$  состояния. Для трёх нижних состояний  $\Omega=2$ ,  $\Omega=1$  и  $0^+$  были построены релятивистские кривые. Полученные потенциалы были интерполированы сплайнами и с их помощью путём решения колебательно-вращательной задачи были оценены значения  $\nu_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $V_e$  и  $D_e$ .

### **Литература**

1. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Мир, 1949
2. Fabbi C. J., Karlsson L., Landenberd J. D. Dispersed fluorescence spectroscopy of AlNi, NiAu, and PtCu // J. Chem. Phys. 2003 v. 118, p. 9247-9256
3. Taylor S., Spain M. E, and Morse D. M. Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled NiPd and PdPt // J. Chem. Phys. 1990 v. 52, p. 2710-2720

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА НА  
КЛАСТЕРАХ Ag<sub>8</sub> и Ag<sub>20</sub>**

**Сныга Ю.Г., Белецкая А.В.**

*Студент*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический  
факультет, кафедра физической химии, Россия, Москва*

*[Julia.g.snyga@gmail.com](mailto:Julia.g.snyga@gmail.com)*

Наночастицы серебра проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях селективного окисления. Целью данной работы являлось оптимизация геометрии малых кластеров серебра Ag<sub>n</sub> (n=2-10), расчет их структурных параметров и моделирование активации O<sub>2</sub> на поверхности кластера Ag<sub>8</sub>, а также изучение адсорбции атомарного кислорода на поверхности тетраэдрического кластера Ag<sub>20</sub> методом DFT с неэмперическим локальным функционалом PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) при использовании полноэлектронного лямбда-базиса.

Согласно полученным результатам для Ag<sub>n</sub> с n<7 характерно плоское строение. При взаимодействии кластера Ag<sub>8</sub> с O<sub>2</sub> возможно образование трех типов комплексов, отличающихся формой существования кислорода на поверхности 1) O=O-Ag, 2) O-Ag-O, 3) Ag-O-O-A. Для Ag<sub>8</sub> характерна диссоциативная адсорбция, сопровождающаяся искажением структуры кластера. По данным расчета адсорбция атомарного кислорода на кластере Ag<sub>20</sub> возможна на вершине и ребре, на грани активации кислорода не происходит. Энергии наиболее стабильных окисленных комплексов Ag<sub>20</sub>\_O составляют -315 кДж/моль и -288 кДж/моль

Полученные результаты необходимы для дальнейшего исследования механизма реакции окисления пропилена до пропиленоксида.

*Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев» при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00999-а*

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-107.2011.3), РФФИ № 11-01-00280, № 10-03-00999.*



Характеристика новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов

Сунцова Марина Александровна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [suntsova.m@gmail.com](mailto:suntsova.m@gmail.com)

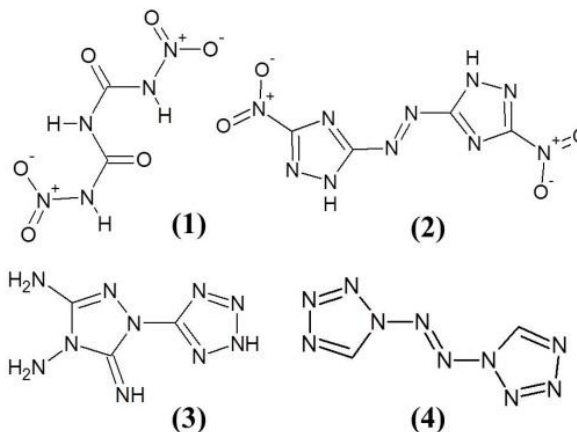
В последние 20 лет среди различных видов высокоэнергетических веществ большой интерес проявляется к соединениям с высоким содержанием азота. Не уступая по энергетическим характеристикам традиционным взрывчатым веществам, полиазотистые соединения имеют перед ними ряд преимуществ. Учитывая трудности работы с такими веществами, и как следствие отсутствие надежных экспериментальных данных, целесообразно теоретическое определение термодинамических параметров, в том числе ключевой характеристики – энтальпии образования ( $\Delta_f H_{298}^\circ$ ), на основе которой рассчитываются такие важные параметры, как энергия разрыва связи, теплота разложения, а также эксплуатационные характеристики: скорость и давление детонации и др.

Для расчетов выбран метод Gaussian-4 (G4), являющийся на сегодня одним из самых точных в оценке термодинамических величин. В первую очередь, метод был протестирован на серии нитросоединений различной структуры и размера. Для расчета энтальпий образования использовались метод реакций атомизации и метод изодесмических реакций. Показано, что использование последнего в сочетании с энергиями молекул, рассчитанными методом G4, дает значения энтальпий образования близкие к точности экспериментальных данных.

В ряде случаев выполненные расчеты позволили рекомендовать более надежные по сравнению с экспериментом значения  $\Delta_f H_{298}^\circ(g)$ , а также, как в случае с гексогеном, сделать правильный выбор из экспериментальных данных по  $\Delta_f H_{298}^\circ(cr)$  и  $\Delta_{sub} H_{298}^\circ$  (в кДж/моль):

	эксперимент			расчет	рекомендовано	
	$\Delta_f H_{298}^\circ(cr)$	$\Delta_{sub} H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ(g)$	$\Delta_f H_{298}^\circ(g)$	$\Delta_f H_{298}^\circ(cr)$	$\Delta_{sub} H_{298}^\circ$
	67	128	195	$176 \pm 5$	63 – 67	109 – 113

Следующим этапом работы явилось исследование ряда новых высокоэнергетических соединений, для которых экспериментальные результаты являются противоречивыми, либо отсутствуют. Среди них динитробиурет (1), а также недавно синтезированные соединения на основе пятичленных азотсодержащих гетероциклов: 5,5'-динитро-3,3'-азо-1Н-1,2,4-триазол (2), 3,4,5-триамино-1-тетразолил-1,2,4-триазол (3), 1,1'-азобис(теразол) (4). Для этих соединений рассчитаны точные значения энтальпий образования, энергий связей и энтальпий реакций разложения, которые необходимы при моделировании процесса их разложения.



Роль связевых функций в описании ван-дер-ваальсовых систем на примере комплекса  $\text{CF}_4$  и  $\text{H}_2\text{CO}$

Титов О.И.

студент

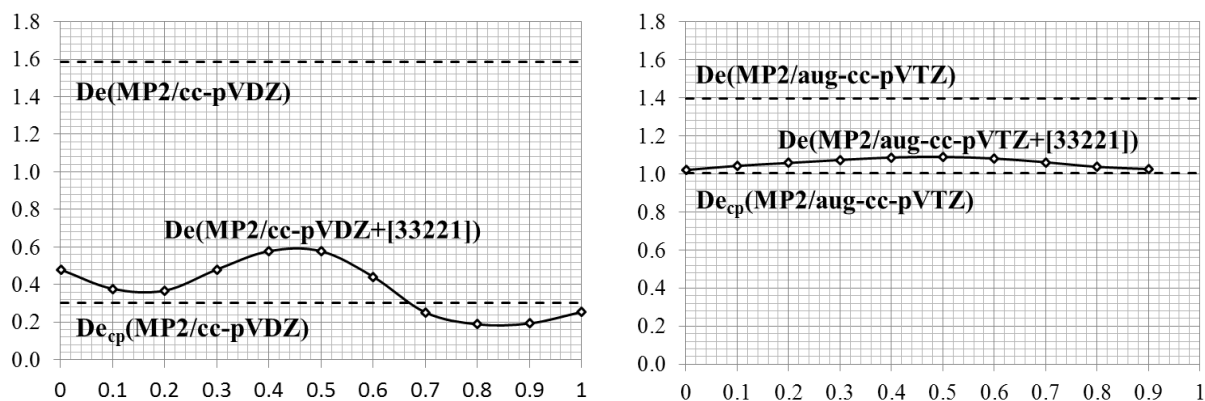
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: titovsmail@gmail.com

В рамках современной концепции многомасштабности химического моделирования неэмпирический расчет малых модельных систем для построения молекулярно-механических потенциалов стал рутинной. Однако для ряда слабосвязанных систем, таких как перфторметан - формальдегид, уже на этой стадии исследования часто наблюдаются проблемы. В данной работе исследованы возможности существенного уточнения оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в системе «перфторметан – формальдегид».

Проведена серия неэмпирических расчетов методами MP2/MP3/MP4-SDQ/MP4 SDTQ/CCSD/CCSD(T) в базисных наборах Даннинга, Попла и Руса. Показано, что в данной системе метод MP2 учитывает около 90% корреляционной энергии (за 100% принята оценка CCSD(T)), но в то же время велика суперпозиционная ошибка базисного набора. Даже при использовании базиса aug-cc-pVQZ суперпозиционная ошибка составляет около 15% от энергии взаимодействия. Для уточнения энергии была проведена серия дополнительных расчетов в базисах Даннинга с дополнительными наборами связевых функций [3s3p2d] [1] и [3s3p2d2f1g] [2] с дополнительным варьированием положения их центров. На основании этой серии был проведен анализ полноты описания мономеров и комплекса, что позволило сделать вывод о том, что основная причина недооценки взаимодействия лежит в плохой оценке энергии межмолекулярной электронной корреляции. Получена оценка энергии взаимодействия MP2/aug-cc-pVTZ+[3s3p2d2f1g], составляющая 1,09 ккал/моль и совпадающая с экстраполяционными оценками.

Рис 1. Изменение энергии связывания (в ккал/моль) при перемещении связевых функций



Так же успешно проведено разложение энергии взаимодействия по классическим вкладкам (обменное отталкивание, кулоновское, поляризационное и дисперсионное взаимодействия). Проведен анализ величин этих вкладов и показано, что в области связывания ведущим является индукционное взаимодействие.

В результате проведенной работы была определена равновесная геометрия исследуемого комплекса и получена точная оценка энергии устойчивости.

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов НИВЦ МГУ.

Литература

1. Tao F.M., Pan Y.P., J. Chem. Phys., 1992, 97, 4989
2. Cybulski S.M., Toczyowski R.R., J. Chem. Phys., 1999, 111, 10520

Модель интеркаляции фуллерита C<sub>60</sub> примесными молекулами

Трифонов Николай Юрьевич

Аспирант

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: viktor-bilyaev@yandex.ru

Интеркаляция фуллерита малыми молекулами – путь повышения селективности химической модификации фуллеренов. Основная её характеристика – это константа равновесия. Её оценка проводилась квантово-химической программой “Природа” методом DFT/PBE/SBK. Так как выбранный метод не обеспечивает корректного описания дисперсионного взаимодействия, то этот вклад учтён явно. Оценка дисперсионной энергии между примесной молекулой и одной из молекул C<sub>60</sub> окружения даётся выражением  $E^{AB} = C_6^{AB} \cdot ((r^2 + R^2)/(R^2 - r^2)^4 + (\alpha_{\parallel}^B - \alpha_{\perp}^B) \cdot (3 \cdot \cos^2(\theta) - 1) \cdot R^2 / 6 \cdot \alpha_1^B \cdot (R^2 - r^2)^4)$ , где  $\theta$  – угол между осью линейной молекулы и направлением от центра поры на центр фуллерена,  $\alpha_{\parallel}^B$ ,  $\alpha_{\perp}^B$ ,  $\alpha^B$  – продольная, поперечная и средняя дипольная поляризуемость молекулы, соответственно, R – расстояние от центра примесной молекулы до центра фуллерена, r – радиус фуллерена,  $C_6^{AB}$  – изотропная константа дисперсионного взаимодействия. Остаточную часть дисперсионного взаимодействия с последующими слоями фуллеренов определили как  $E^{AB} = C_6^{AB} / k \cdot r_{eff}^6$ , где  $r_{eff}$  – эффективный радиус фуллерена, вычисленный из постоянной решётки фуллерита, k – количество молекул фуллеренов в слоях с явным учётом дисперсионной энергии. Большой размер системы не позволяет решить колебательную задачу и определить термодинамические функции системы. Анализ позволяет пренебречь изменением вращательного движения примесных молекул. Описание поступательного движения примесной молекулы в поре проведём параболической аппроксимацией её потенциала взаимодействия с окружением. Это позволяет найти энтропийный вклад в константу равновесия. Константа жёсткости параболического потенциала клетки складывается из электронного (K<sub>1</sub>) и дисперсионного (K<sub>2</sub>) вклада как  $K = K_1 + K_2$ ;  $K_1 = d^2 \Delta E_e / d\Delta X^2 = (\Delta E_1 + \Delta E_2) / (\Delta X)^2$ ;  $K_2 = d^2 \Delta E_{disp} / d\Delta X^2$ , где  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  изменения электронной энергии при сдвиге ( $\Delta X$ ) малой молекулы. Параллельная и перпендикулярные константы жёсткости дисперсионного вклада равны, соответственно  $K_{\parallel} = 4 \cdot C_6^{AB} \cdot (6 \cdot r^4 \cdot \beta - 26 \cdot R^4 \cdot \beta + 15 \cdot R^4 + 15 \cdot r^4 + 50 \cdot R^2 \cdot r^2 + 20 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot \beta) / (R^2 - r^2)^6$ , где  $\beta = (\alpha_{\parallel}^B - \alpha_{\perp}^B) / 6 \cdot \alpha_1^B$ .  $K_{\perp} = 4 \cdot C_6^{AB} \cdot (13 \cdot R^4 \cdot \beta - 3 \cdot r^4 \cdot \beta + 15 \cdot R^4 + 15 \cdot r^4 + 50 \cdot R^2 \cdot r^2 - 10 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot \beta) / (R^2 - r^2)^6$ . Так как интеркаляция протекала в растворе изопропанола, была учтена энергия сольватации малых молекул методом РСМ. Конфигурационная энтропия малых молекул в фуллерите была рассчитана по уравнению  $S_{conf} = R \cdot [(x-1) \cdot \ln(1-x) - x \cdot \ln x]$ , где R – газовая постоянная, x – количество примесных молекул на молекулу C<sub>60</sub>. Это количество равняется  $x = 1 / (e^{\Delta G/RT} + 1)$ , где  $\Delta G$  – это изменение поступательной энергии Гиббса с учётом сольватации, T – температура. В таблице 1 приведены результаты для изученных примесных молекул: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O.

Таблица 1 Термодинамика интеркаляции:  $\Delta E_{эл}$  – изменение электронной энергии,  $E_{дисп}$  – дисперсионная энергия,  $\Delta G_{общ}$  – изменение общей энергии Гиббса в ккал/моль,  $S_{пост\_кл}$  – поступательная энтропия примесной молекулы в поре,  $\Delta S$  – изменение энтропии,  $S_{конф}$  – конфигурационная энтропия в кал/моль \* K, и K – константа равновесия

Молек.	$\Delta E_{эл}$	$E_{дисп}$	$S_{пост\_кл}$	$\Delta S_{пост}$	$S_{конф}$	$X_{теор}$	$X_{эксп}$	$\Delta G_{общ}$	K
CH <sub>4</sub>	6,5	-1,8	12,6	-21,7	1,4	0,57	0,56	-0,6	2,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6,9	-2,2	12,7	-23,0	1,4	0,56	0,23	-0,5	2,5
CO <sub>2</sub>	4,1	-2,0	13,1	-24,1	0,7	0,89	0,80	-1,4	11,5
N <sub>2</sub> O	2,9	-2,1	13,4	-23,9	0,03	0,99	0,80	-3,7	477,6

Данные полу-количественно согласуются с экспериментом, как указывает  $X_{эксп}$  и порядок возрастания константы равновесия, который реализуется в эксперименте.

Конформационные свойства метилового эфира орто-нитробензолсульфокислоты

Федоров М.С.\*

аспирант

Ивановский государственный университет,  
биолого-химический факультет, Иваново, Россия

E-mail: fms1989@mail.ru

Аренсульфоновые кислоты и их производные являются важными объектами промышленной химии. Метилловые эфиры применяются в производстве лекарственных веществ, дисперсных и кубовых красителей, так же в качестве метилирующего агента (менее токсичны, чем диметилсульфат). Сведения об их геометрическом и электронном строении важны для понимания химических процессов, протекающих с участием данных соединений.

В настоящей работе выполнено изучение структуры метилового эфира орто-нитробензолсульфоновой кислоты (2-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>, 2-МЭНБСК) методами газовой электронографии и квантовой химии (DFT/B3LYP/сс-pVTZ и MP2/сс-pVTZ, пакет Gaussian-03). Молекула 2-МЭНБСК имеет четыре вращательные степени свободы, поэтому число конформеров у нее большое. Нами найдены 12 конформеров (6 пар энантиомеров). Такое количество конформеров связано с возможностью различной взаимной ориентации двух заместителей, находящихся в орто-положении (рис.1).

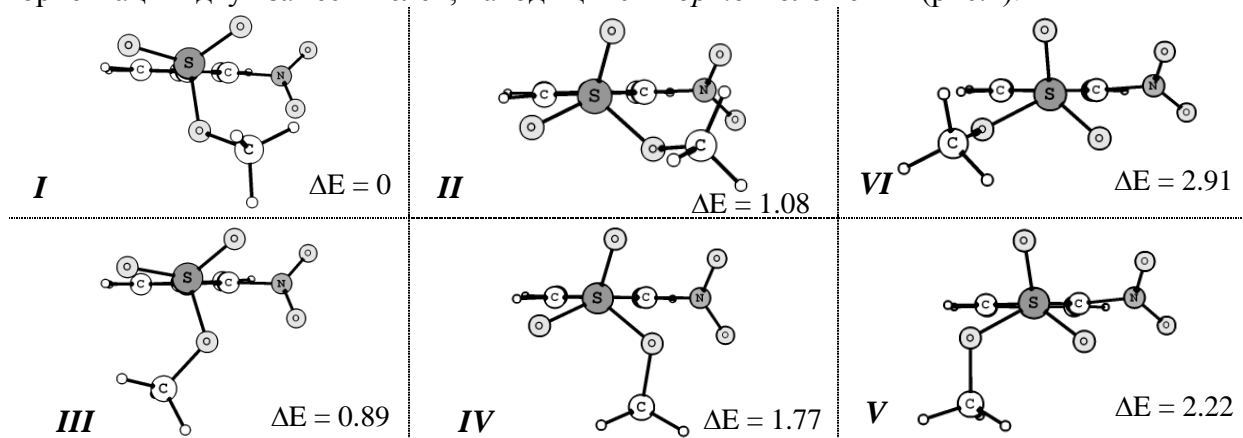


Рис.1. Конформеры молекулы 2-МЭНБСК (каждому соответствует энантиомер); ΔE в ккал/моль

Во всех конформерах положение фрагментов SO<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> относительно плоскости бензольного кольца определяется эффектом «cog wheel», т.е. один из атомов O группы NO<sub>2</sub> попадает между двумя атомами O группы SO<sub>3</sub>. При этом расстояния (SO<sub>2</sub>)O.....O(NO) во всех конформерах превышает сумму вандерваальсовых радиусов двух атомов кислорода (2.8 Å) и колеблется в пределах (2.87-3.11 Å). Группа NO<sub>2</sub> не копланарна плоскости бензольного кольца, а развернута вокруг связи C-N, причем значение торсионного угла O-N-C-C(S) в разных конформерах изменяется в широких пределах (41-65°).

По результатам NBO-анализа стабилизация таких структур происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей бензольного кольца с орбиталями заместителей, а так же за счет сильных аномерных эффектов.

Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с результатами электронографического эксперимента (T=380(5)K, R<sub>f</sub> = 3.4 %). Длины некоторых связей преобладающего в насыщенном паре конформера I, найденные в ходе обработки экспериментальных данных и рассчитанные методом B3LYP/сс-pVTZ, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Длины связей в конформере I

	(C-C) <sub>ср.</sub>	C-S	C-N	S-O	O-C
ЭГ (r <sub>hl</sub> -структура)	1.394 (5)	1.787 (6)	1.488 (15)	1.595 (5)	1.487 (16)
B3LYP/сс-pVTZ	1.389	1.806	1.479	1.606	1.451

\* автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.х.н. Гиричевой Н.И.

**Неэмпирическое описание комплексов  $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4)$  ( $\text{Me}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )**

**Ческидов А.В**

*студент*

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

*E-mail: quasar-chess@yandex.ru*

Изучение взаимодействия двойной  $\pi$ -связи органических молекул с соединениями  $d$ -металлов представляет большой интерес, обусловленный в первую очередь широким кругом прикладных задач и промышленных каталитических процессов (крекинг нефти, селективное окисление/восстановление олефинов, и т.д.). Знание отдельных стадий механизма таких превращений, безусловно, интересная задача, чем и обусловлен большой интерес со стороны исследователей к построению адекватной теоретической модели первой стадии - адсорбции. Вместе с тем, адекватное описание даже молекулярных комплексов  $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4)$  в рамках современной квантовохимической науки сопряжено с рядом сложностей - эти системы оказываются весьма сложны и обладают рядом особенностей электронной структуры, что не позволяет использовать "традиционные" подходы, основанные на методе функционала плотности. В нашей работе впервые предпринята попытка систематического исследования таких комплексов для триады никеля с использованием многоконфигурационных подходов, при этом предметом исследования являлись и сами комплексы, и тенденции, наблюдаемые при переходе по подгруппе, и сами квантовохимические методы.

Для описания  $\text{NiC}_2\text{H}_4$  использовались базисные наборы семейства  $ss\text{-}p\text{VnZ}\text{-DK}$  ( $n=\text{T}, \text{Q}$ ) в комбинации со схемой учёта скалярных релятивистских эффектов DKH2. Для описания релятивистских эффектов в атомах Pd и Pt использовались основные потенциалы 28MCDHFD(Breit) и 60MCDHFD(Breit) в сочетании с базисными наборами  $ss\text{-}p\text{VnZ}\text{-PP}$  ( $n=\text{D}, \text{T}, \text{Q}$ ), для атомов углерода и водорода использовались наборы  $ss\text{-}p\text{VnZ}$  ( $n=\text{D}, \text{T}, \text{Q}$ ). Референсная волновая функция была получена методом SACSCF(12/8). Динамическая электронная корреляция учитывалась методами MR-ACPF, MR-AQCC, NEVPT2 и MRCI+Q. Предметом изучения были энергия связывания, электронная структура, равновесная геометрия и гармонические частоты колебаний. При расчёте энергии связывания строились экстраполяции на полный базисный набор (CBS). Вычисленные значения энергии связывания, где это необходимо, были скорректированы на экспериментальные значения спин-орбитального взаимодействия и синглет-триплетного перехода. Все расчёты были выполнены с использованием программного пакета Molpro 2010.1 в точечной группе симметрии  $\text{C}_{2v}$ .

В результате исследований было установлено, что основным состоянием для всех комплексов является  $^1\text{A}_1$ . Также было показано, что при переходе от Ni к Pt существенно изменяется электронная структура и природа связывания. Если для  $\text{NiC}_2\text{H}_4$  волновая функция многодетерминантная, то молекула  $\text{PtC}_2\text{H}_4$  уже хорошо описывается одним определителем. Это сильно сказывается на прочности соответствующих комплексов. Полученные значения энергии диссоциации и гармонических частот хорошо согласуются с экспериментальными данными по теплотам адсорбции этилена на поверхности  $d$ -металлов и известными газофазными экспериментами [1].

### **Литература**

1. Brown C.E., Mitchel S.A., Hackett P.A.. Association reactions of nickel atoms with carbon monoxide and alkenes at room temperature: binding energy of  $\text{NiC}_2\text{H}_4$ // Chem. Phys. Lett. **191**, 175 (1992).

Исследование электронной структуры октасилесквиоксанов  $(\text{SiO}_{1,5}\text{R})_8$ , где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$

Яшин В.А., Комиссаров А.А., Доценко А.А., Золотухина А.В.

Аспирант

Дальневосточный Федеральный Университет

кафедра теоретической и экспериментальной физики,

Владивосток, Россия

E-mail: vuyashin@mail.ru

Силоксановые соединения представляют интерес благодаря своим свойствам и разнообразию возможных функциональных групп, связанных с атомами кремния. Наибольшее значение имеют органосилоксаны, которые состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, а атомы углерода входят в состав боковых (обрамляющих) групп, связанных с атомом кремния. Наиболее широко применяемыми являются октаэдральные (или кубические) олигомерные силесквиоксаны  $[\text{RSiO}_{1,5}]_8$  (ОСС), уникальные по своей химической структуре и физической природе. Молекула ОСС, которую можно сравнить с мельчайшей частицей кристаллического кремния, состоит из жесткого кристаллического ядра  $(\text{SiO}_{1,5})_8$  кубической формы с диаметром  $\sim 0,54$  нм, несущего восемь периферических групп R.

Исследования электронной структуры соединений проводили с помощью пакета квантовохимических программ Gamess в рамках теории функционала плотности (DFT) с типом функционала плотности — B3LYP и базиса 6311++. И методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). В качестве источника излучения использовали рентгеновскую пушку с магниевым анодом (линия  $\text{MgK}_\alpha$  - 1253,6 эВ).

В исследованиях использовались модельное соединение  $(\text{SiO}_{1,5}\text{H})_8$  и соединения  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_2\text{H}_3)_8$ ,  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_6\text{H}_5)_8$ . Модельное соединение использовалось для оценки влияния заместителей на кремнекислородную ячейку. Все соединения рассчитаны в симметрии  $D_{4h}$  которую получили путем оптимизации молекул без симметрии (рис.1).

Из полученных данных видно, что геометрия кубического ядра практически не изменяется, наблюдается лишь небольшое увеличение угла Si-O-Si. Это связано с увеличением числа окружающих атомом  $(\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5)$ .

Валентная зона представлена комбинацией уровнями  $\text{O}_{2p}$  для модельного соединения  $(\text{SiO}_{1,5}\text{H})_8$ , уровнями  $\text{O}_{2p}$ ,  $\text{C}_{2p}$ , и их комбинацией для соединений  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_2\text{H}_3)_8$ ,  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_6\text{H}_5)_8$ .

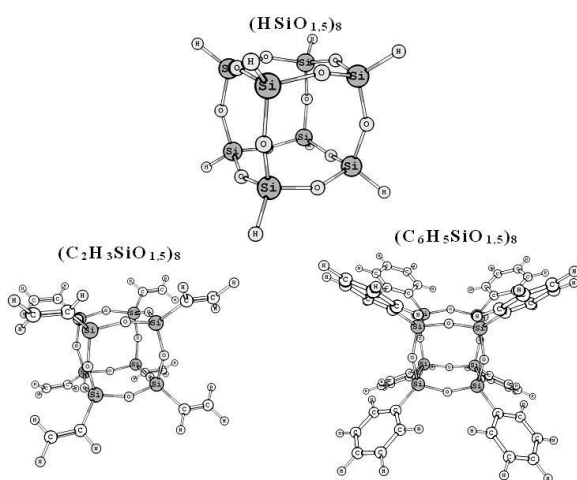


Рис.1. Пространственная структура молекул

соединения  $(\text{SiO}_{1,5}\text{H})_8$ , уровнями  $\text{O}_{2p}$ ,  $\text{C}_{2p}$ , и их комбинацией для соединений  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_2\text{H}_3)_8$ ,  $(\text{SiO}_{1,5}\text{C}_6\text{H}_5)_8$ .

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**Подсекция «Неорганическая химия – студенты»**

**Состав жюри**

**Председатель:** к.х.н., доц. Морозов Игорь Викторович

**Секретарь:** Стафеева Варвара Степановна

**Жюри:** к.х.н., асс. Глазунова Т.Ю.

к.х.н., доц. Добрынина Н.А.

к.х.н., доц. Жиров А.И.

к.х.н., ст. н. с. Казаков С.М.

к.х.н., н.с. Напольский К.С.

к.х.н., доц. Спиридонов Ф.М.

**Виктор Иванович Спицын (1902-1988).  
(в связи со 110-летием со дня рождения)**

В апреле 2012 г исполняется 110 лет со дня рождения замечательного отечественного химика-неорганика и радиохимика Виктора Ивановича Спицына.

Виктор Иванович родился в Москве 25 апреля 1902 г. в семье конторского служащего. Он рано начал зарабатывать себе на жизнь: был рабочим на химическом заводе, препаратором в лаборатории Высшей медицинской школы. В 1922 г. закончил физико-математический факультет Московского университета. Свои первые исследования выполнил под руководством почетного академика Ивана Алексеевича Каблукова, о котором Виктор Иванович очень тепло вспоминал и которого считал своим учителем. От И.А. Каблукова он унаследовал верность выбранному направлению в науке - неорганической химии, радиохимии и физической химии, что постоянно подтверждал на протяжении всей своей долгой и плодотворной жизни.

Область научных интересов Виктора Ивановича была необычайно широка: это химия и технология редких элементов, химия координационных соединений, химия неорганических полимеров, химия и технология радиоактивных элементов, проблема обезвреживания радиоактивных отходов, химия трансурановых элементов.

В.И. Спицын является одним из основоположников Российской химии и технологии молибдена, вольфрама, тантала и бериллия. В Москве с его участием ещё с начала 20-х годов проводились интенсивные исследования процессов переработки отечественных руд редких металлов. Работы по изучению состава изополивольфраматов и реакций их восстановления, по получению химически чистого молибдата аммония были использованы при организации первого отечественного производства молибденовой и вольфрамовой проволоки для нужд электропромышленности.

Под его руководством и при непосредственном участии была выполнена большая серия работ, посвященных химии и технологии редких металлов (Mo, W, Ta, Re, PЗЭ и др.). Активно работал в урановом проекте. При участии Виктора Ивановича проведен цикл исследований по химии технеция и по технологии извлечения этого металла, впрочем, как и других ценных компонентов из радиоактивных отходов атомной промышленности, под его руководством разработан метод безопасного удаления и обезвреживания радиоактивных отходов путём их закачки в геологические пласты (коллекторы). Под его руководством проводились исследования по химии урана и технологии переработки урановых руд (они до сих пор не потеряли своей актуальности), а также по разработке способов выделения и концентрирования радиоактивных изотопов, получения трансурановых и некоторых переходных элементов в необычных степенях окисления (Np, Pu, Am и др.). Труды Виктора Ивановича и его сотрудников стали основой для создания современной теории строения гетерополисоединений. Большим вкладом в отечественную науку явились труды В.И. Спицына связанные с развитием химии комплексных соединений. Результаты, полученные при глубоком изучении условий синтеза, свойств и структуры многочисленных комплексных соединений PЗЭ и других редких металлов позволили дать важные рекомендации для создания методов их получения в чистом виде.

Виктор Иванович постоянно занимал активную жизненную позицию, что помогало ему успешно выполнять не только научную, но педагогическую и организационную работу. Так еще до Великой Отечественной, помимо научной работы, он стал заниматься преподавательской деятельностью, в тяжелое для страны время (1942 г.) возглавил кафедру неорганической химии Московского университета, а с 1942 по 1948 гг занимал пост проректора по науке того же университета. Правда, в 1948 г его освободили от обязанностей проректора после кампании критики «за слабую идеологическую борьбу с идеализмом на биологическом, химическом и других факультетах». Это, вероятно, явилось одним из оснований для назначения Виктора Ивановича в небольшой институт АН



**XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия**

**Поиск новых оксогалогенидов  $A_2Bi_3Nb_2O_{11}X$  ( $A=Sr, Ba$ ;  $X=Cl, Br, I$ )**

**Акинфиев Виктор Сергеевич**

Студент 4-ого курса

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

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

Сочетание флюоритных и перовскитных слоев встречается в структурах ряда сверхпроводников, но наиболее интенсивно изучаемое на сегодняшний день семейство – фазы Ауривиллиуса, представляющие собой чередующиеся перовскитные и флюоритные слои. В частности, соединения типа  $ABi_2Nb_2O_9$  ( $A=Sr, Ba$ ) известны как катализаторы фоторазложения воды.

В то время, как  $ABi_2Nb_2O_9$  ( $A=Pb$ ; для  $A=Sr, Ba$  – катализаторы фоторазложения воды), Ауривиллиусом [1] была получена более сложная фаза сращения с включением галогенидного слоя:  $Pb_2Bi_3NbO_{11}Cl$ .

Фазы, содержащие флюоритные, перовскитные и галогенидные слои называются  $BiPOX$ . Закономерным является вопрос о возможности образования структур типа  $BiPOX$ , производных от фаз Ауривиллиуса, обладающих важными прикладными свойствами.

Поиск проводился в системах  $A_2Bi_3NbO_{11}X$  ( $A= Sr, Ba$ ;  $X= Cl, Br, I$ ). Искомые фазы были получены с незначительным количеством примесей для  $X = Cl, Br, I$  при  $A = Ba$  и  $X = Cl, Br$  для  $A = Sr$ .  $Sr_2Bi_3NbO_{11}I$ , по-видимому, не существует.

Параметры кристаллической решётки в Å.

	Cl	Br	I
Sr	a=3.911(1); c=18.45(1)	a=3.923(1); c=18.64(1)	не обнаружен
Ba	a=3.969(1); c=18.74(1)	a=3.977(1); c=18.98(1)	a=3.994(1); c=19.25(1)

Были оптимизированы условия синтеза данных соединений: для получения образцов, содержащих минимальное количество примесей, необходим трёхкратный отжиг при 800 °С по 48 часов с добавлением незначительного (около 3% по массе) количества  $ABiO_2Cl$ .

**Литература**

1. Aurivillius B. // *Chem.Scr.* 1984, 23, 143.

**О триболомлюминесценции некоторых ацилпиразолонатов РЗЭ**

*Андреев Максим Николаевич*

*Студент*

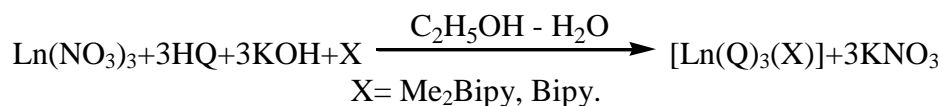
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: maksandreev@inbox.ru*

Хотя о существовании триболомлюминесценции, то есть люминесценции, вызываемой разрушением кристалла, известно уже более столетия, ясного понимания физических основ данного явления до сих пор не достигнуто. Представленная работа, не претендуя на интерпретацию природы свечения, ставит целью дополнить список триболомлюминесцентных веществ новыми неионными структурами. Нами получены тербиевый и европиевый трис-комплексы 1-фенил-3-метил-4-циклопентилкарбонилпиразол-5-она (HQcp) с 2,2'-дипиридилем (Vipy), обладающие интенсивной триболомлюминесценцией. Все они охарактеризованы набором аналитических и спектральных методов, включая ИК- и люминесцентную спектроскопию, ЯМР. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов двух комплексов.

Лиганд HQcp был получен по стандартной методике ацилированием 1-фенил-3-метилпиразол-5-она хлорангидридом циклопентилкарбоновой кислоты. Для синтеза комплексов к раствору нитрата лантанида и добавочного лиганда (Vipy, а также Me<sub>2</sub>Vipy) в этаноле приливали раствор HQcp и KOH.



При этом из раствора выпадал осадок нитрата калия и часть комплекса. Для завершения реакции раствор оставляли на 1 час, затем фильтровали через бумажный фильтр и промывали осадок нитрата калия на фильтре хлороформом. Комплекс в кристаллическом виде получали медленным испарением раствора.

Комплексы Tb(Qcp)<sub>3</sub>(Vipy) **1** и Tb(Qcp)<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>Vipy) **2** имеют молекулярное строение. Атом тербия находится в центре тетрагональной антипризмы, образованной 6-ю атомами кислорода и двумя атомами азота. Оба комплекса имеют моноклинную сингонию, но кристаллизуются в различных пространственных группах. Комплекс **1**, обладающий триболомлюминесценцией, имеет нецентросимметричную группу C<sub>s</sub>, а неактивный комплекс **2** кристаллизуется в группе P2<sub>1</sub>/c, имеющей центр инверсии. Сравнение данных фактов с литературными данными говорит в поддержку гипотезы о возникновении триболомлюминесценции при кристаллизации комплекса в нецентросимметричной пространственной группе. Появление триболомлюминесценции есть следствие самой структуры кристалла, которая должна обеспечивать пьезоэлектрические свойства. Металл же выполняет только функцию излучателя. Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что для комплекса **1**, построенного аналогично тербиевому (группа C<sub>s</sub>), триболомлюминесценция проявляется также как и фотолюминесценция только при охлаждении жидким азотом. Триболомлюминесцентные соединения следует искать среди активно фотолюминесцентных веществ, кристаллизующихся в нецентросимметричных пространственных группах или содержащих функциональные группировки склонные к разупорядочению, т.е. дающие локальное исчезновение центра инверсии.

**Поиск новых соединений на основе Pd и Pt с гетерометаллическими фрагментами типа  $Cu_3Au$**

*Андреева Наталья Александровна*

*Студентка*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: natasha298@mail.ru*

Данная работа выполнена в рамках химии связей металл-металл. Проблема описания таких связей актуальна и является важной фундаментальной проблемой, потому что относительно простые модели, хорошо работающие для ковалентных и ионных соединений, для металлических систем неприменимы. С практической точки зрения, наличие в структурах соединений низкоразмерных металлических фрагментов может вызывать сильную анизотропию электрических и магнитных свойств, которая делает их перспективными в качестве основы для новых функциональных материалов.

Для палладия и платины известно несколько классов соединений с гетерометаллическим фрагментом со структурой типа  $Cu_3Au$ : блочные халькогениды  $Pd_{7-x}SnTe_2$ , смешанные пниктиды  $X_5MPn$  ( $X = Pd, Pt$ ;  $M = p$ -металл), причем кристаллическая структура достоверно определена только для  $Pd_5PtAs$ , а также тройной галогенид  $Pd_5AlI_2$ , не имеющий структурных аналогов. Таким образом, фрагмент типа  $Cu_3Au$  хорошо стабилизируется в структурах с двумерно-бесконечными системами связей, поэтому предполагается возможное существование других содержащих его соединений. Целью данной работы является поиск новых низкоразмерных соединений в системах  $Pd - M - I$  ( $M = Ga, In, Sn$ ) и  $Pt - M - I$  ( $M = In, Sn$ ),  $Pd-In-As$  и  $Pt-In-As$ , изучение их кристаллической и электронной структуры.

Для получения образцов использовали метод высокотемпературного ампульного синтеза. Синтез образцов в йодидных системах осуществляли из предварительно полученных интерметаллидов либо выдерживанием стехиометрических смесей  $Pd_3M$  ( $Pt_3M$ ),  $Pd(Pt)$  и  $I_2$  при температуре  $600^\circ C$  в течение 7 суток с последующим медленным охлаждением, либо методом рекристаллизации из смесей  $Pd_3M(Pt_3M)$  и  $I_2$  в малых температурных градиентах. Синтез арсенидов вели из элементов при температуре  $700^\circ C$ . Рост кристаллов осуществляли методом химических транспортных реакций. Фазовый состав образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа, состав кристаллов – методом локального рентгеноспектрального микроанализа.

Получить тройные галогениды, добавляя к интерметаллиду металл и йод, не удалось, включая описанный в литературе  $Pd_5AlI_2$ . Очевидно, избыток металла взаимодействует с йодом, образуя устойчивый йодид палладия, который отгоняется в холодный конец и выводится из зоны реакции. Это дает основания полагать, что методика, изложенная в литературе, не является воспроизводимой.

В образцах состава  $Pd_5InAs$  и  $Pt_5InAs$  по данным рентгеновской дифракции установлено присутствие целевых фаз, построенных путем чередования вдоль оси с фрагментов типа  $Cu_3Au$  и слоев атомов As. Для данных соединений была изучена электронная структура по данным квантовохимических расчетов.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МД-5250.2011.3).

Автор выражает благодарность научным руководителям: м.н.с., к.х.н. Захаровой Е.Ю. и с.н.с., д.х.н. Кузнецову А.Н.

**Получение прозрачных проводящих слоёв оксида графена**

**Анучин Н.М.**

*Студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: niko-anuchin@yandex.ru*

Получение прозрачных и одновременно высоко проводящих электродов к светодиодным устройствам является важной и непростой задачей. Оксид графена (ОГ) - широкозонный полупроводник прозрачный для света. Его можно восстановить до хорошо проводящего состояния. К тому же ОГ хорошо диспергируется в воде, поэтому можно получать равномерные слои ОГ на подложке методом накапывания на вращающуюся подложку, методом Лэнгмюр-Блоджетт и т.п. Таким образом, ОГ можно рассматривать как перспективный электрод к светоизлучающим устройствам.

Целью настоящей работы является синтез, получение равномерных прозрачных слоёв из оксида графена, а также его дальнейшее восстановление до проводящего состояния.

В ходе данной работы прозрачные слои были синтезированы 2 способами. Первый способ состоял в воздействии смеси концентрированных серной и ортофосфорной кислот с перманганатом калия на графитовую матрицу. Второй способ состоял в расслоении графита за счёт микроволнового воздействия в ледяной уксусной кислоте.

Было установлено, что данные методы позволяют получить один-три графеновых слоя. В обоих способах синтеза полученный ОГ необходимо восстанавливать до проводящего состояния. Первый способ позволяет получить крупные частицы диаметром до 15 мкм (рис.1). На рис. 2 приведен спектр комбинационного рассеяния ОГ, полученного первым способом. На спектре мы наблюдаем G и D пики. D линия на  $1350\text{ см}^{-1}$  соответствует дефектам решетки, G линия на  $1598\text{ см}^{-1}$  – внутри плоскостным колебаниям ближайших соседей.

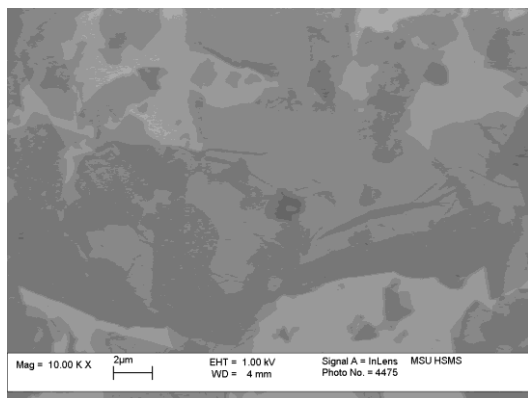


Рис.1. СЭМ изображение ОГ.

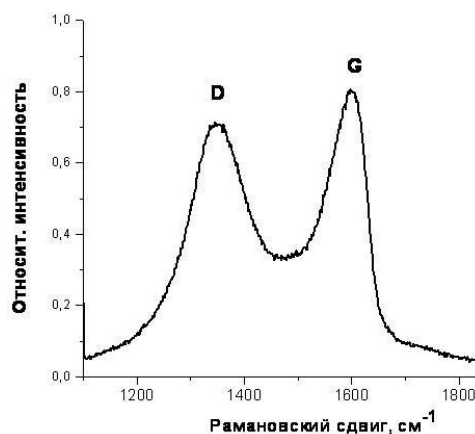


Рис.2. КР спектр ОГ.

Высокую относительную интенсивность пика D по сравнению с пиком G после окисления и расслоения графита можно объяснить появлением новых дефектов и кислородсодержащих групп (карбонильных, карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных), вследствие чего симметрия окружения атома углерода меняется: в графите атом углерода находился в  $sp^2$ -гибридном состоянии, а в ОГ присутствует тетраэдрическое и менее симметричное окружение.

Синтез нанопроволок SnO<sub>2</sub> модифицированных медью для газовых сенсоров с высокой чувствительностью к H<sub>2</sub>S

Варечкина Елена Николаевна

Магистрант 2 г.о.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: helenav\_\_@mail.ru

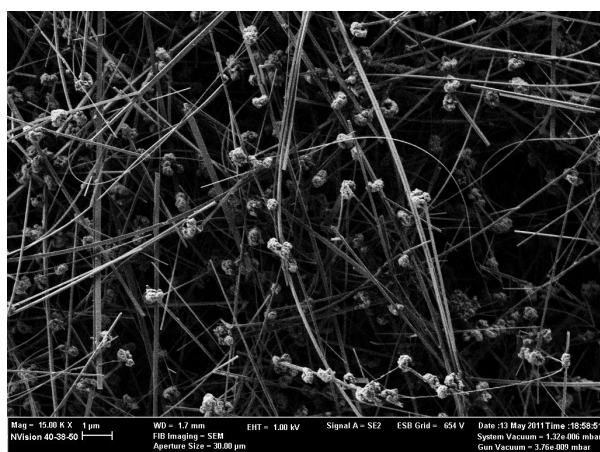
Проблема улучшения чувствительности и селективности газовых сенсоров остро стоит перед современными материаловедцами. Одним из способов улучшения селективности полупроводникового газового сенсора является его модификация частицами катализатора или вещества, селективно вступающего в реакцию с детектируемым газом. При детектировании сероводорода таким веществом является CuO – полупроводниковый оксид р-типа, который в присутствии сероводорода переходит в высокопроводящий сульфид Cu<sub>2</sub>S, что приводит к значительному изменению электрофизических свойств образца и, как следствие, к высокой сенсорной чувствительности таких образцов.

В ходе работы методом CVD были получены нанопроволоки SnO<sub>2</sub>, которые затем покрывались частицами металлической меди (также методом CVD). В качестве субстрата использовались подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, покрытые тонкой плёнкой напылённого золота.

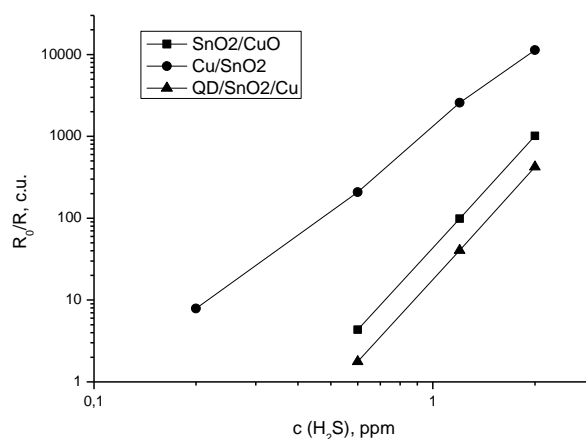
Также был проведён эксперимент, в котором первыми на поверхность субстрата осаждались частицы меди с последующей обработкой оловосодержащим прекурсором с целью получить нанопроволоки без примеси золота.

Кроме того, для решения проблемы наличия золота в проволоках были приготовлены субстраты, покрытые квантовыми точками SnO<sub>2</sub>, полученными методом микроволнового синтеза, с последующим двухстадийным осаждением проволок SnO<sub>2</sub> и частиц меди.

Образцы исследовались методами РФА, РЭМ, рентгенофлуоресцентного анализа. Исследования сенсорных свойств полученных материалов по отношению к сероводороду в воздухе проводилось методом измерения электропроводности in situ в газовой ячейке проточного типа (0,2 – 2 ppm H<sub>2</sub>S, 100-450°C).



а)



б)

Рис. 1. а). РЭМ-микрофотография нанопроволок с частицами меди после окисления на воздухе при 300°C в течение 24 ч. б). Концентрационная зависимость сенсорного сигнала модифицированных медью чипов по отношению к H<sub>2</sub>S (0,2-2 ppm).

**Сочетание реакции гальванического замещения и фотохимического восстановления для синтеза биметаллических наночастиц состава CuPd**

**Вахрушев А.Ю.**

*Студент*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия*

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

Реакция гальванического замещения представляется перспективным способом получения биметаллических наночастиц. Суть данного метода заключается в создании гальванической пары путём введения в коллоидную дисперсию металла ионов другого менее активного металла. Результатом является окисление наночастиц дисперсии и переход их в виде ионов в раствор. На поверхности же частицы происходит восстановление ионов менее активного металла, в результате чего образуется пористая структура. Для синтеза биметаллических наночастиц в данной работе было использовано сочетание фотохимического метода и реакции гальванического замещения.

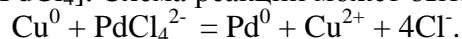
Стратегию синтеза можно представить в виде трёх основных этапов.

1. Получение медного темплата.

2. Синтез наночастиц по методу гальванического замещения. Результатом этой стадии является частичное окисление медных темплатов и восстановление на их поверхности металлического палладия.

3. Фотовосстановление на поверхности наночастиц ионов металла, составлявших темплат и перешедших в раствор в результате реакции гальванического замещения.

В результате проведённых исследований было установлено, что оптимальной для синтеза медного темплата является композиция на основе этилендиаминтетраацетатокупрата(II) натрия и N-поливинилпирролидона в качестве стабилизатора. Медный коллоид был идентифицирован спектрофотометрически по формированию в спектре характерной плазмонной полосы с минимумом при 480 нм и максимумом при 579 нм (рис. а). Для получения CuPd биметаллических частиц медный коллоид обрабатывали эквимолярным количеством тетрахлоропалладата(II) калия  $K_2[PdCl_4]$ . Схема реакции может быть представлена следующим образом:



Последующее облучение светом с длиной волны возбуждения 254 нм приводит к восстановлению перешедших в раствор ионов меди(II) и не вступивших в реакцию замещения ионов палладия(II), что выражается в формировании в спектре широкой плазмонной полосы (рис. б) биметаллических частиц CuPd.

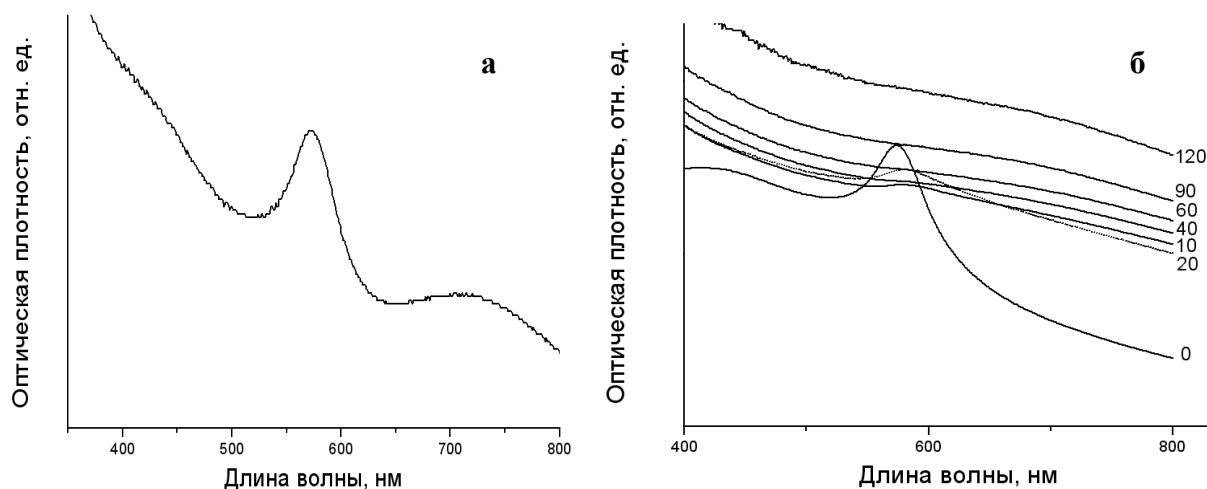


Рис. 1. Спектр поглощения фотохимически синтезированных наночастиц меди (а) и эволюция спектра поглощения CuPd биметаллических наночастиц при облучении (б). Цифры у спектральных кривых соответствуют времени облучения в минутах.

**Синтез и изучение люминесцентных свойств комплексов лантанидов с ацилпиразолонами и фосфорсодержащими лигандами**

**Вертелецкий Павел Павлович**

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

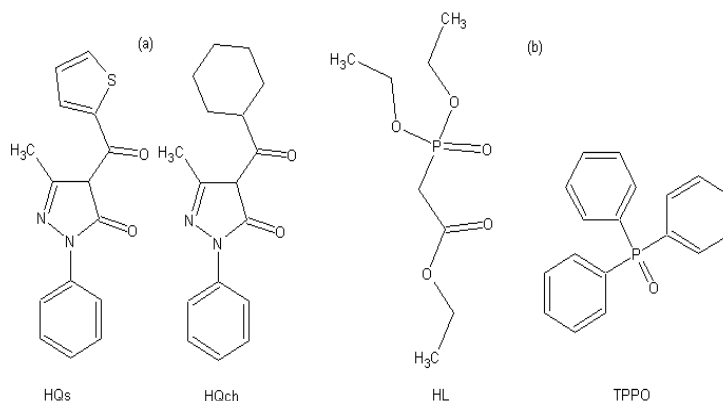
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [pavel-verteletskiy@yandex.ru](mailto:pavel-verteletskiy@yandex.ru)

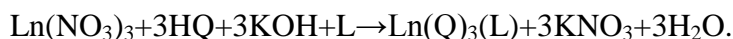
Координационные соединения лантанидов, благодаря особым фотофизическим свойствам, могут применяться в качестве люминесцентных материалов для OLED-ячеек, биологических меток и в сенсорных материалах. В отличие от органических люминесцентных материалов, такие комплексы обеспечивают узость спектральных линий при достаточно высокой интенсивности. Для применения в сенсорных материалах могут использоваться различные обратимые механизмы модификации люминесцентных свойств, такие как тушение на ОН-связях, координация дополнительных лигандов с эффектом «антенны», изменение координационного полиэдра и др.

Недавно дикетонатные комплексы европия были опробованы в качестве сенсорных материалов для определения продуктов гидролиза боевых отравляющих газов (зарин, зоман) и пестицидов, содержащих фосфорорганические соединения. Однако, структурная химия двойных комплексов РЗЭ с дикетонатными и фосфорорганическими лигандами изучена достаточно слабо.

В настоящей работе исследовались комплексы европия, тербия, самария и диспрозия с 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-онами (см. рис. 1(a)) и модельными фосфорорганическими соединениями (рис 1 (b)).



Синтез комплексов проводили в водно-спиртовом растворе в присутствии основания — КОН по реакции:



Для выделения комплексов раствор разбавляли хлороформом, фильтровали осадок нитрата калия и получали комплекс медленным испарением растворителя.

Состав комплексов подтвержден ИК-спектроскопией, элементным анализом и РСА; люминесцентные свойства изучались при комнатной температуре в растворе и при температуре жидкого азота.

**Исследование состояния ортованадата уранила состава  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
в водных растворах**

**Волочай А.А.**

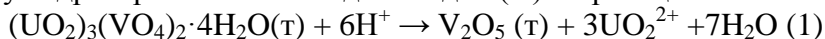
Магистрант

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

*E-mail: [ereminaanna89@yandex.ru](mailto:ereminaanna89@yandex.ru)*

Методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии исследовано состояние ортованадата уранила состава  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах. Установлено, что ванадат уранила в контакте с водной фазой различной кислотности конвертирует в соединения иного состава и строения. По данным о растворимости рассчитаны константы равновесия реакций, протекающих в гетерогенных системах  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – водный раствор, построены диаграммы состояния донных твердых фаз и диаграммы состояния равновесных водных растворов.

Экспериментальное исследование и моделирование состояния гетерогенной системы  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – водный раствор показало, что ортованадат уранила сохраняет состав и структуру при контакте с водными растворами в интервале pH от 2 до 7. В сильноокислых средах при  $\text{pH} < 2$  ортованадат уранила разлагается с выделением в донную фазу гидратированного оксида ванадия (V) по реакции:



При этом уран (VI) полностью переходит в раствор в виде  $\text{UO}_2^{2+}$ . В щелочных средах при  $\text{pH} > 7$  происходит трансформация ортованадата уранила в смесь аморфизированного гидратированного оксида урана (VI) состава  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  
 $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 2\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$

В сильнощелочных средах при  $\text{pH} > 12$  структура исследуемого ванадата уранила разрушается с образованием диураната:



Появление этих соединений вторичного происхождения подтверждено нами методом рентгенофазового анализа образцов донных фаз, прокаленных до кристаллического состояния.

В зависимости от кислотности среды изменяется не только состав и строение донной фазы в системе  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{т})$  – водный раствор, но состав и свойства насыщенных водных растворов. Так, в кислотно-основном интервале существования  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  соотношение концентраций  $C_U/C_V$  в равновесном растворе в пределах погрешности соответствует стехиометрии равновесных донных фаз  $C_U/C_V = 1.5$ . Растворимость  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от pH изменяется на несколько порядков, от  $10^{-7}$  моль/л в слабо кислых и нейтральных средах, до  $10^{-5} \div 10^{-4}$  моль/л в кислых растворах. При  $\text{pH} \leq 2$  в результате протекания реакции (1) концентрация урана (VI) в насыщенных водных растворах увеличивается и соотношение  $C_U/C_V$  становится больше 1.5. Конверсия соединений, протекающая в щелочных средах в соответствии с уравнением реакции (2), также приводит к изменению стехиометрического соотношения урана и ванадия в растворе и отношение  $C_U/C_V$  становится менее 1.5. Равновесные водные растворы имеют весьма сложный состав, который изменяется в зависимости от величины pH насыщенного водного раствора и соответствует составу твердой донной фазы. По данным о растворимости  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах было рассчитано значение произведения растворимости ортованадата уранила. Среднее значение показателя произведения растворимости ортованадата уранила для интервала  $\text{pH} 2 \div 7$ , в котором  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  сохраняет свой состав и структуру, равно  $\text{p}K_s = 54.8 \pm 0.3$ .

*Рентгенографический анализ донных фаз, анализ водных растворов выполнены на приборах фирмы SHIMADZU.*



Новые моноядерные галогенацетаты меди(II): синтез и кристаллическая структура

Гавриков Андрей Вячеславович

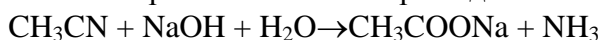
студент

Московский Государственный университет имени М. В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: gavrikovandrey@rambler.ru

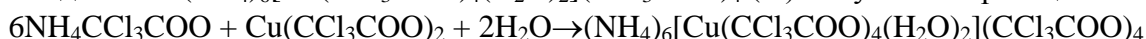
Соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**I**) получено растворением тетрагидрата трифторацетата меди (II) в ацетонитриле с последующим выдерживанием в течение длительного времени в эксикаторе над NaOH:



Полученные сине-фиолетовые кристаллы **I** исследованы методом РСА. Установлено, что **I** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P12_1/m1$ ,  $a=11,338(1)$ ,  $b=6,9016(5)$ ,  $c=11,668(1)$  Å;  $\beta=90,09(1)^\circ$ ;  $R_1=0,0475$ .

В структуре **I** присутствуют моноядерные искаженно-октаэдрические фрагменты  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ . Молекулы аммиака располагаются в экваториальной плоскости, образуя искаженный квадрат (Cu-N 2,012 – 2,025 Å;  $\angle$  N-Cu-N 87,47 – 92,70°). Две молекулы ацетонитрила находятся в аксиальных позициях, причем расположение их асимметрично ( $\angle$  C-N-Cu 124,34, 177,61°). Стоит отметить сильное увеличение расстояния Cu-N<sub>CH<sub>3</sub>CN</sub> (2,6109(74) – 2,6268(88) Å) по сравнению с известными в литературе (1,169(4) – 2,179(5)) [1] (рис.1а). Соединение **I** получено впервые.

Соединение  $(\text{NH}_4)_6[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CCl}_3\text{COO})_4$  (**II**) получено по реакции:



Полученные голубые призматические кристаллы **II** исследованы методом РСА. Установлено, что **II** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a=10,542(3)$ ,  $b=12,542(5)$ ,  $c=13,286(6)$  Å;  $\alpha=107,41(2)$ ,  $\beta=110,74(2)$ ,  $\gamma=101,66(2)^\circ$ ;  $R_1=0,0963$ .

В структуре **II** можно выделить искаженно-октаэдрический фрагмент состава  $[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Четыре атома кислорода четырех трихлорацетат-анионов лежат в экваториальной плоскости, образуя искаженный квадрат ( $\angle$  O-Cu-O 88,13 – 91,87°, Cu-O 1,957 – 1,960 Å). Атомы кислорода двух молекул воды занимают аксиальные позиции (Cu-O 2,56 Å,  $\angle$  Оакс-Cu-Оэкв 83,84-96,19) (рис.1б). Соединение **II** – первый пример двойных трихлорацетатов меди.

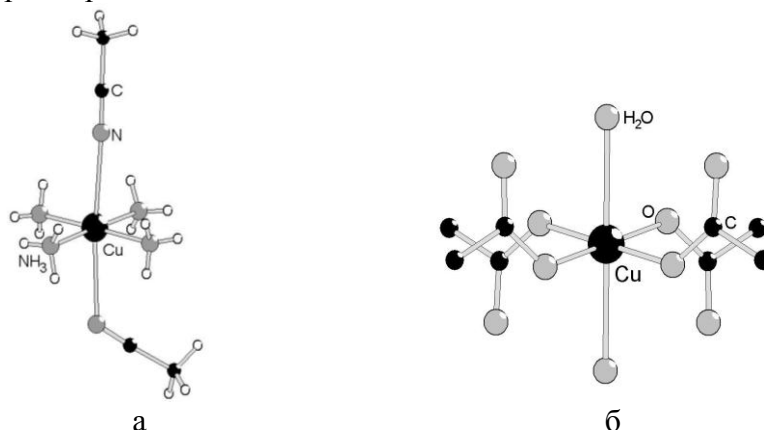


Рис. 1. Моноядерные медьсодержащие фрагменты соединений **I** (а) и **II** (б, не показаны атомы хлора).

Литература

1. Карпова, Е.В., Болталин, А. И., Корнев, Ю. М., Захаров, М. А., Троянов С. И. Синтез и строение ацетонитрильных сольватов монофторацетата меди(II) и трифторацетата серебра(I)  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{FCOO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}](\text{CH}_3\text{CN})$  и  $\text{Ag}_3(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ // Коорд. хим. 2001, 1 – 6.

**Кластерное строение наноструктурированных  
флюоритовых фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0.04 - 0.16$ )**

***Губаль Н.А., Верин И.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П., Сульянова Е.А.***

*студент*

*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия*

*E-mail: nataliya\_91\_@mail.ru*

Нестехиометрические флюоритовые фазы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $R =$  редкоземельные элементы) содержат структурные дефекты (анионные вакансии  $V_F$ , междоузельные ионы фтора  $F_{\text{int}}$  и  $R^{3+}$ ), сгруппированные в кластеры и потому должны быть отнесены к объемно наноструктурированным кристаллам (НСК).

Дефектная структура  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  изучалась в работах [1,3-4]. В работе [1]  $F_{\text{int}}$  найден в одной позиции  $48i$  ( $x, x, 0.5$ ). В работе [3] изучена серия  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  с  $x = 0.06, 0.1, 0.15, 0.25, 0.32$  и найдены  $F_{\text{int}}$ , образующие ядро кластеров, в двух позициях:  $48i$  ( $x, x, 0.5$ ) и  $32f$  ( $x, x, x$ ). В  $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  обнаружен также фтор в позиции  $32f$  ( $x', x', x'$ )  $x' < x$ . В работе [4]  $F_{\text{int}}$  присутствует только в позиции  $48i$ , а появление фтора в позиции  $32f$  ( $x', x', x'$ )  $x' < x$  происходит при нагреве до 773К. Причины разногласий этих трех работ, вероятно, заключаются в различных условиях получения и термической предыстории исследуемых кристаллов.

Нами были выращены (методом Бриджмена, в одинаковых условиях) монокристаллы флюоритовых фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  с  $x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.16$ . Методом рентгеноструктурного анализа изучено их строение (структурный тип  $\text{CaF}_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В анионном мотиве всех изученных фаз найдены  $V_F$  и  $F_{\text{int}}$  в позиции  $48i$ , аналогичные наблюдавшимся [1,4]. Впервые для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  установлено смещение части катионов из своих позиций. Для кристаллов с  $x = 0.04 - 0.1$  катион смещается вдоль оси 4-го порядка. С ростом содержания  $\text{YF}_3$  ( $x = 0.12, 0.16$ ) добавляется смещение катиона вдоль оси 3-го порядка.

Использование структурных данных по смещениям катионов и анионов в упорядоченной фазе  $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$  [2] позволило идентифицировать деформации кристаллической решетки наноструктурированной нестехиометрической флюоритовой фазы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ . Вдоль оси 3 смещается часть катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , вдоль оси 4 – все катионы  $\text{Y}^{3+}$  и часть  $\text{Ca}^{2+}$ . Строение  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  базируется на октаэдро-кубической конфигурации кластера дефектов  $[\text{Ca}_8\{(\text{Ca},\text{Y})_6\text{F}_{36}\}\text{F}_{32}]$ .

### **Литература**

1. Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Быданов Н.Н. и др. // Кристаллография. 1988. Т.33. С.764.
2. Bevan D.J.M., Strahle J., Greis O. // J. Solid State Chem. 1982. V. 44, № 1, P. 75.
3. Cheetham A.K.; Fender B.E.F.; Cooper M.J. // J. Phys. C. 1971. № 4, P. 3107.
4. Hoffmann M., Hull S., et al. // J.Phys.: Condens. Matt. 1997. V. 9. P. 845.

**Термическое разложение ацетилацетоната ванадила**

**Дементьев П.Д., Хохлов Д.В., Ненашев Р.Н.**

*студенты*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [dementos93@yandex.ru](mailto:dementos93@yandex.ru)*

Плёнки  $\text{VO}_2$  применяются при разработке реверсивных оптических сред для записи, хранения и отображения оптической информации, оптических элементов для лазерной техники (управляемые зеркала, оптические модуляторы), визуализаторов и детекторов ИК и СВЧ излучения и других устройств. Их синтезируют восстановлением  $\text{V}_2\text{O}_5$ , но использование соединений  $\text{V(IV)}$ , таких как  $\text{VO(асас)}_2$  значительно упрощает процесс. В этом случае пленки  $\text{VO}_2$  получают методом центрифугирования растворов  $\text{VO(асас)}_2$ , с их последующим прогревом сначала при низких ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ), а затем при более высоких температурах ( $320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Для управления процессами синтеза пленок  $\text{VO}_2$  важно знать особенности процессов термического разложения  $\text{VO(асас)}_2$ .

В настоящей работе термическое разложение  $\text{VO(асас)}_2$  изучалось с помощью методов термогравиметрического анализа (ТГА), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА).

Анализ данных ТГА и ИК-спектроскопии образцов пленок отожженных при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (15 мин.),  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (15 мин.),  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (15 мин.) показал, что при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  пропадают связи С-С, С-О и С-Н, в молекуле ацетилацетоната ванадила, что может быть связано с его разложением. Данные РФА, ТГА образцов  $\text{VO(асас)}_2$  нагретых в атмосфере влажного азота при  $320\text{ }^\circ\text{C}$  (20 мин.),  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (20 мин.),  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (5 мин.) указывают на то, что при  $320\text{ }^\circ\text{C}$  появляется фаза  $\text{V}_2\text{O}_3$ , при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  – фазы  $\text{V}_2\text{O}_3$  (фаза преобладающая) и  $\text{VO}_2$ , при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  – фазы  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}_2$  (фаза преобладающая). На кривой ТГА наблюдаются 2 эффекта потери массы: небольшой при  $160\text{ }^\circ\text{C}$  и большой – при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  -  $290\text{ }^\circ\text{C}$  и экзотермические пики при температурах  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $185\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $292\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Эти эффекты могут быть следствием началом сублимации  $\text{VO(асас)}_2$  ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ), началом его разложения ( $185\text{ }^\circ\text{C}$  -  $292\text{ }^\circ\text{C}$ ), кристаллизации твердой фазы ( $\text{VO}_2$ ) ( $500\text{ }^\circ\text{C}$  -  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Из указанных фактов можно полагать, что термическое разложение  $\text{VO(асас)}_2$  связано с протеканием следующих процессов:

1. Сублимация  $\text{VO(асас)}_2$ ;
2. Разложение хелатных циклов;
3. Образование октаэдров  $[\text{VO}_6]$  – центров кристаллизации оксида  $\text{VO}_2$ ;
4. Кристаллизация  $\text{VO}_2$ , т.е. упорядочивание октаэдров  $[\text{VO}_6]$  с образованием дальнего порядка;

**Синтез соединений Mo-Ni-P и Fe-Ni-Co-P. Изучение их элементного и фазового составов.**

**Долов М.С., Кочергин В.К.**

*Студенты*

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

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

Материалы на основе триады железа, а также соединения никель-молибден играют важную роль в химической, нефтехимической и электронной промышленности благодаря их уникальным физико-химическим (в том числе магнитным) и механическим свойствам. В частности, данные материалы в ряде случаев способны заменить хромовые покрытия, получаемые из высокотоксичных электролитов на основе оксида хрома (IV) [1, 2]. Синтез композиционных материалов на основе металлов триады железа с фосфором, а также добавление фосфора в состав сплавов никель-молибден, значительно расширяет диапазон их применения, повышая коррозионные и механические характеристики, а также способствует аморфизации структуры соединений [3, 4].

В данной работе проведен синтез соединений Mo-Ni-P и Fe-Ni-Co-P методом электрохимического осаждения из растворов при постоянной плотности катодного тока по методикам, описанным [3-5]. Толщина полученных осадков определялась временем осаждения, которое варьировалось от 40 до 120 минут.

Элементный состав полученных осадков изучался методом рентгеноспектрального микрозондового анализа (РСМА). Показано, что поверхность осадков Mo-Ni-P и Fe-Ni-Co-P по составу однородна и представляет собой сферолитную структуру.

Методом рентгено - фазового анализа показано, что синтезированные соединения исследуемых составов рентгеноаморфны.

**Литература**

1. Osaka T, Asahi T, Kawaji J, Yokoshima T. // Development of high-performance magnetic film for high-density magnetic recording. *Electrochim. Acta.* - 2005.- V.50- P.4576.
2. L.A.Fishgoit, L.N.Vykhodsteva, I.A.Kasyanov, V.G.Nedorezov, V.A.Safonov. // Electrichemical formation of Ni-Mo nanocrystalline coatings from complex electrolytes.// *Advances in materials science.* V.7, №2, 2007. pp.290-294.
3. Safonov V.A., Vykhodtseva L.N., Fishgoit L.A., Grigoriev D.V., Safonova O.V., Sikora M., Glatzer P.// application of "Valence-to-Core" X- ray Emission Spectroscopy for determination of the Chemical State of metalloids in Crystallographically Amorphous Electrochemical Coatings of Iron Metals and Chromium.// 60<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry// August 16 to 21, 2009, Beijing, China.
4. Peeters P., Hoorn G.v.d., Daenen T., Kurowski A., Staikov G. // Properties of electroless and electroplated Ni – P and its application in microgalvanics. *Electrochim. Acta.* - 2001. - V.47. - P.161.
5. M.Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek // Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths // *Electrochimica Acta.* - 2005. V.50.- pp. 1405-1412

**Синтез и стабилизация наночастиц серебра холестеринном и тиохолестеринном**

**Дриго Н.А.**

Студент 2 курса

**Беляев А.А.**

Младший научный сотрудник

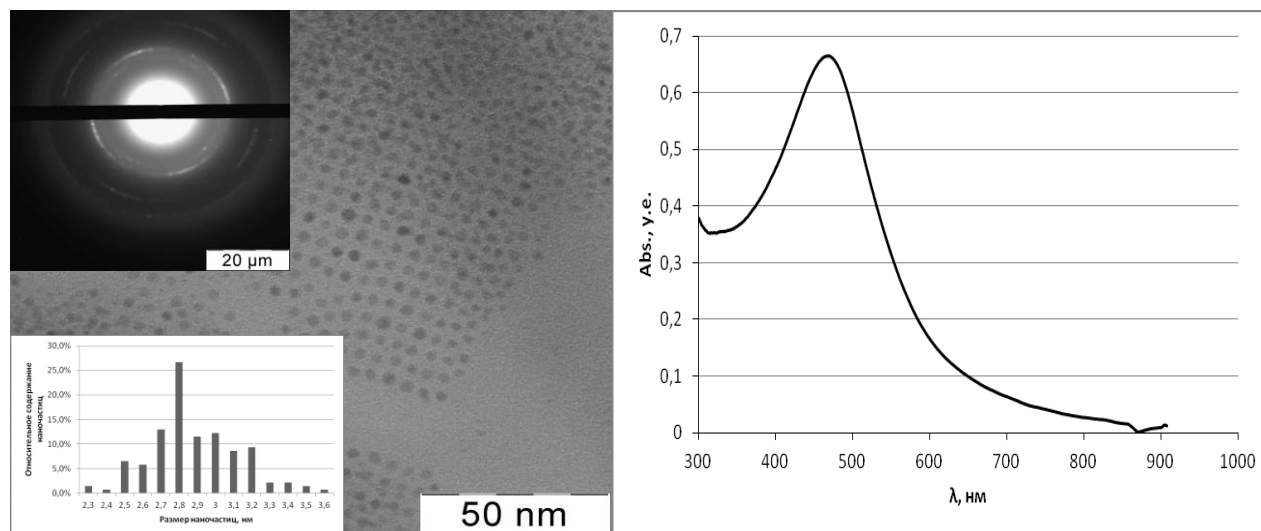
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия.

E-mail: [Dr.Nik2206@mail.ru](mailto:Dr.Nik2206@mail.ru)

Наноразмерные частицы представляют собой объекты повышенного внимания и изучения благодаря целому набору свойств, нехарактерных для более крупных частиц и вещества в макросостоянии [1]. Для наночастиц серебра можно отметить наличие большой удельной площади поверхности, ценных антибактериальных свойств, поверхностного плазмонного резонанса и других [2-3]. Лиганды, представляющие собой животные метаболиты или их аналоги, могут использоваться для изучения поведения наночастиц внутри организма, их физиологической активности, а также для моделирования взаимодействий наночастица-биомолекула.

Проведенные синтезы и исследования позволили получить системы с различными мольными соотношениями серебро-лиганд. Наночастицы были получены восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водно-толуольной среде, в качестве лигандов-стабилизаторов выступали холестерин или тиохолестерин. Размер частиц, стабилизированный холестеринном составил  $d=(6,0 \pm 1,5)$ нм, а тиохолестеринном  $d=(2,5 \pm 0,5)$ нм. Полученные системы имеют различную упаковку: гексагональную и кубическую, в зависимости от соотношения металл-лиганд. Максимумы поглощения органонолей образцов стабилизированных холестеринном и тиохолестеринном наблюдаются в области 415 нм и 420 нм соответственно.



**Рис.1.** Электронная микрофотография, дифрактограмма, гистограмма распределения и спектр поглощения органонолей наночастиц (Ag:Tiochol=1:0.25)

### Литература

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. // Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д.Третьякова, М, ФИЗМАТЛИТ, (2010)М.
2. K.Oh, H.J. Baik, S. K. Kim, S.Park . // J.Mater.Chem, 2011.
3. A.Zielinska, E.Skwarekb, A.Zaleska , M.Gazdac, J.Hupka. // Procedia Chemistry 1 (2009) 1560–1566.

**Новые аниондефицитные перовскитоподобные соединения со структурой кристаллографического сдвига в системе Pb-Ba-Vi-Fe-O**  
***Жидаль В.С.<sup>1</sup>, Тябликов О.А.<sup>1</sup>, Батук М.М.<sup>1</sup>, Похолок К.В.<sup>1</sup>, Филимонов Д.С.<sup>1</sup>, Розова М.Г.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>2</sup>, Антипов Е.В.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*University of Antwerp, Electron Microscopy for Materials Research (EMAT), Antwerp, Belgium*

*E-mail: vladislavzhidal@gmail.com*

Большое количество сложных оксидов обладают структурами родственными структуре перовскита  $ABO_3$ . Размеры и степени окисления катионов, образующих эту структуру, могут варьироваться в достаточно широких пределах. В рамках этого структурного типа возможно также образование анион-дефицитных соединений.

Изменение исходной каркасной структуры перовскита, связанное с упорядочением кислородных вакансий, может приводить к возникновению плоскостей кристаллографического сдвига.

Недавние исследования оксидов  $Pb_2Fe_2O_5$  [1] и твердых растворов  $Pb_{2-x}M_xFe_2O_5$ , где  $M = Sr, Ba$  [2], свидетельствуют о том, что структура этих соединений представляет собой комбинацию «перовскитных» блоков и фрагментов структуры кристаллографического сдвига. Изменение числа слоев в «перовскитных» блоках приводит к образованию гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  [3].

Для исследований была выбрана система Pb-Ba-Vi-Fe-O. Соединение  $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$  изоструктурно полученным ранее представителям этого гомологического ряда с  $n = 5$  и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарных ячеек  $a = 5.7559(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9620(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 27.034(9) \text{ \AA}$ . Общая формула для расчета параметров элементарной ячейки членов гомологического ряда:  $a \approx \sqrt{2} a_p$ ,  $b \approx a_p$ ,  $c \approx 9.7 \text{ \AA} + (n-2)\sqrt{2} a_p$ , где  $a_p$  – параметр исходной перовскитной кубической ячейки. Параметр  $c$  определяется толщиной блока  $Pb_2Fe_2O_4 \approx 9.7 \text{ \AA}$  (одинаковой для всех членов гомологического ряда) и количеством перовскитных блоков. Структура соединений решена с использованием порошковой рентгеновской дифракции и данных просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование соединения  $Pb_3ViBa_2Fe_5O_{13}$  методом мессбауэровской спектроскопии показало, что при комнатной температуре образец проявляет антиферромагнитные свойства, при этом пяти- и шестикоординированные катионы  $Fe^{3+}$  представлены в соотношении 2:3. Также, мессбауэровские спектры свидетельствуют о том, что в структуре присутствуют два типа октаэдрических позиций: средний слой октаэдров  $FeO_6$  и два граничных с фрагментом структуры кристаллографического сдвига, в котором ионы железа находятся в искаженных тетрагональных пирамидах.

### **Литература**

1. Abakumov A.M. et al // *Chem. Int. Ed.*, 45, 6697-6700 (2006).
2. Nikolaev I.V. et al // *Phys. Rev. B*, 78, 024426 (2008).
3. Abakumov A.M. et al // *Inorg. Chem.*, 49, 9508-9516 (2010)

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Соединения со структурой NASICON состава  $A_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$  (A=Li, H, M=In, Nb)**

**Ильин А.Б.<sup>1</sup>, Новикова С.А.<sup>1</sup>, Ермилова М.М.<sup>2</sup>,  
Орехова Н.В.<sup>2</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1</sup>**

*Студент*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, г. Москва*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: [Novsel25@yandex.ru](mailto:Novsel25@yandex.ru)*

Двойные фосфаты со структурой NASICON  $AM_2(PO_4)_3$  (где A = H, Li, Na, Cu, H<sub>3</sub>O, NH<sub>4</sub>, а M = Zr, Ti, Cr) являются ионными проводниками и могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для применения в электрохимических устройствах. Целью данной работы являлось изучение влияния способа синтеза и гетеровалентного допирования на катионную подвижность и каталитическую активность соединений со структурой NASICON.

Соединения со структурой NASICON состава  $(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$ ,  $LiZr_2(PO_4)_3$ ,  $Li_{1+x}Zr_{2-x-1}In_x(PO_4)_3$ ,  $Li_{1-x}Zr_{2-x}Nb_x(PO_4)_3$  были получены твердофазным, гидротермальным и золь-гель методами. Полученные образцы охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ и импедансной спектроскопии. Исследована каталитическая активность полученных материалов при проведении реакции дегидратации и дегидрирования спирта.

Показано, что использование золь-гель метода синтеза вместо традиционного твердофазного метода позволяет получать наноразмерный продукт. Ионная проводимость материалов при уменьшении размера частиц и при допировании индием увеличивается более чем на порядок.

Синтезированные соединения также проявляют каталитические свойства в реакциях преобразования этанола в углеводороды. Соотношение продуктов реакции зависит от состава катализатора и метода синтеза. При этом наивысшей активностью отличаются продукты золь-гель синтеза, основными продуктами превращения для которых являются углеводороды с удлинённой углеродной цепью и этилен.

Циклометаллированные платиновыми металлами  
комплексы-люминофоры арил-замещенных азолов

Катленок Евгений Анатольевич

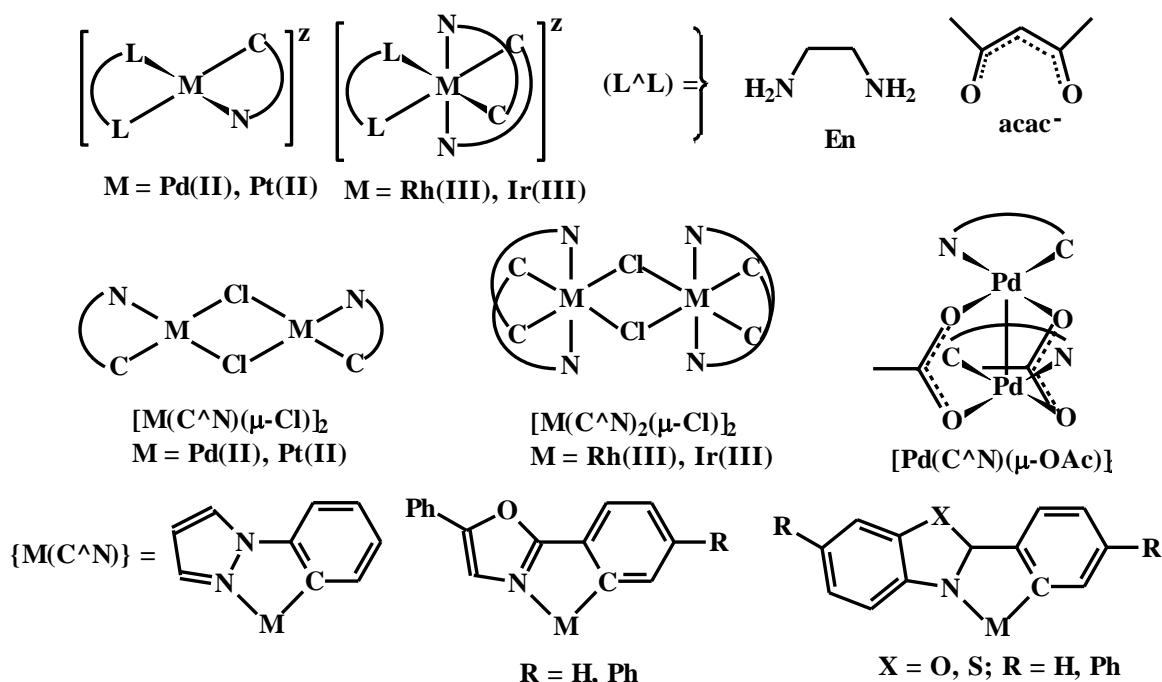
Студент I курса магистратуры

Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: fear-x@nxt.ru

Разработка методов направленного изменения оптических свойств арил-замещенных азолов, используемых в качестве активирующих добавок в сцинтилляторах, привлекает внимание к исследованию влияния циклометаллирования на их оптические свойства [1,2].

В работе представлены результаты сравнительного исследования строения и свойств циклометаллированных платиновыми металлами моно- и биядерных комплексов арил-замещенных азолов:



Методами элементного C,H,N,S анализа, ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии установлен состав и строение комплексов. Показано, что независимо от природы азола и металла как плоско-квадратные, так и октаэдрические комплексы характеризуются образованием изомеров с пятичленным  $\{\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$  циклом с дис-С<sub>2</sub>С положением металлизированных азолов для  $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L-L})]^z$  комплексов и пространственно параллельным положением металлизированных лигандов для  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-OAc})]_2$  комплексов с металл-металл связью.

Специфической особенностью электронных спектров поглощения и люминесценции комплексов является появление полос переноса заряда металл-лиганд в видимой области спектра, частичное тушение батохромно смещенной внутрелигандной флюоресценции в результате спин-орбитального взаимодействия металла и появление фосфоресценции, отсутствующей у свободных лигандов.

Литература

1. Brooks J., Babayan Y., Lamansky S., Thompson M.E. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated platinum complexes. // Inorg. Chem. 2002 Vol.41, No.12. P.3055-3066.
2. Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F., Lee H-E., Adachi C., Burrows P.E., Forrest S.R., Thomson M.E. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol.123. No18. P.4304-4312.



**Исследование оксидов и фосфатов железа (III) в качестве катода литиевых аккумуляторов**

**Клёнушкин Анатолий Александрович, Евдокимов Михаил Игоревич**

*Студенты*

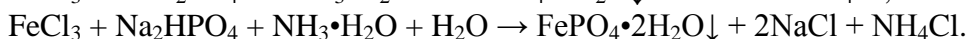
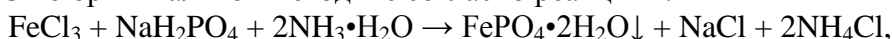
*Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: Klen1964@rambler.ru*

В настоящее время вместо  $\text{LiCoO}_2$  всё активнее применяют  $\text{LiFePO}_4$ , его преимущества над  $\text{LiCoO}_2$  – низкая себестоимость и малая токсичность, высокая термическая стабильность, недостатки – низкие ионная и электронная проводимость.

В данной работе изучены способы получения и электрохимические свойства различных форм фосфата и оксида железа (III).

Фосфат железа (III) получали в форме  $\alpha\text{-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] из водного раствора при  $20^\circ\text{C}$  по оригинальной методике согласно реакциям:



РФА показал, что образуется аморфный продукт с размером частиц  $<1$  нм.

Термический анализ  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выявил: а) экзоэффект, связанный с ростом частиц, особенно заметный при  $\approx 800^\circ\text{C}$ ; б) эндоэффект удаления воды при  $\approx 250^\circ\text{C}$  [1]; в) экзоэффект перехода в гексагональную фазу при  $T \approx 650^\circ\text{C}$  [1,3]; г) экзоэффект перехода в ромбическую фазу при  $T \approx 950^\circ\text{C}$  [1,3]. Кроме этих ранее известных явлений [1,2,3], впервые обнаружены экзоэффекты при  $546,2^\circ\text{C}$  и  $713,8^\circ\text{C}$ . Термообработка дигидрата при  $850^\circ\text{C}$  в течение 30 минут привела к чистой фазе тригонального  $\text{FePO}_4$ .

Испытания показали принципиальную невозможность циклирования аморфного и кристаллического  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также продуктов его дегидратации, в частности, тригонального  $\text{FePO}_4$ .

Для получения высокотемпературной ромбической фазы  $\text{FePO}_4$ , изоструктурной  $\text{LiFePO}_4$ , фосфат железа закачивали от  $1000^\circ\text{C}$ . Электрохимические исследования продукта показали возможность его циклирования в пределах 2,5 – 3,7 В.

Также исследован  $\text{LiFePO}_4\text{F}$ , полученный при нагревании на воздухе смеси  $\text{FePO}_4$  и  $\text{LiF}$  при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Электрохимические исследования показали возможность циклирования в диапазоне напряжений 2,1–3,2 В.

Наиболее привлекательно непосредственное использование оксида железа (III). Его преимущества – малая стоимость и высокие удельные характеристики, при этом источник тока собирается в заряженном состоянии.

В первую очередь исследован  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (реактивный, марки «ч»). Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) ( $1\text{мВ/с}$ ) показывает последовательное внедрение двух ионов лития при 1,3В и 1,1В соответственно, и их затруднённое извлечение при 2,6В.

Кроме того,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получали разложением  $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $350^\circ\text{C}$  в течение одного часа:  $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ .

Коричневый магнитный продукт является рентгеноаморфным, с размером частиц  $\approx 1\text{--}2$  нм. Его электрохимические испытания показали возможность интеркаляции и деинтеркаляции двух ионов лития, при этом рабочее напряжение составляет 3,4–2,4 В.

Удельная ёмкость оксидов железа составляет 310 мАч/г в расчёте на двухэлектронный процесс:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Литература**

1. Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М. // Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник.–Л.: Наука, 1984, 286–288 с.
2. Hong Y.-S., Ryu K.S., et al., Amorphous  $\text{FePO}_4$  as 3 V cathode material for lithium secondary batteries // J. Mater. Chem. 2002, №12, p. 1870–1874.
3. Song Y., Zavalij P.Y., et al., New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties // J. Inorganic Chemistry. 2002, №41, p. 5778–5786.

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Исследование диффузии кислорода в купратах празеодима**

**Колчина Людмила Михайловна**

*студент*

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

*E-mail: Ludmila.Kolchina@yandex.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются одними из наиболее перспективных источников электрической энергии благодаря их высокой эффективности и экологической безопасности. В последнее время особое внимание уделяется созданию среднетемпературных ТОТЭ с рабочей температурой 500-600°C. Снижение рабочей температуры позволяет избежать проблемы деградации материалов и термомеханической устойчивости топливных элементов при высоких температурах. Поиск новых катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ является одной из основных задач в разработке таких устройств. В последнее время активно изучаются купраты редкоземельных металлов с перовскитоподобной структурой. Так, купрат празеодима со структурой типа  $T'$  обладает высокой электронной проводимостью и имеет значение коэффициента температурного расширения близкое к значениям КТР для наиболее часто используемых твердых электролитов. Замещение празеодима на стронций в  $Pr_2CuO_4$ , приводит к изменению  $T'$  структуры на структуру  $T^*$  ( $Pr_{1,6}Sr_{0,4}CuO_{4-\delta}$ ) и структуру  $T$  ( $PrSrCuO_{4-\delta}$ ), а так же к увеличению содержания кислородных вакансий в кислородной подрешетке, что может способствовать увеличению кислород-ионной проводимости.

Целью данной работы является синтез образцов состава  $Pr_{1,6}Sr_{0,4}CuO_{4-\delta}$  и  $PrSrCuO_{4-\delta}$  с высокой плотностью (~99% от теоретической) и изучение диффузии ионов кислорода с применением метода вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS).

Однофазные образцы состава  $Pr_{1,6}Sr_{0,4}CuO_{4-\delta}$  и  $PrSrCuO_{4-\delta}$  были синтезированы твердофазным методом. Для получения высокоплотных образцов был использован метод синтеза в плазменном разряде (Spark Plasma Sintering). Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Изучение диффузии кислорода в полученных образцах проводили методом изотопного обмена. Первоначально исследуемые образцы выдерживали в атмосфере с природным содержанием изотопов кислорода для установления равновесия, а затем отжигали в атмосфере, обогащенной изотопом  $^{18}O$ , при температурах 700, 800 и 900°C. Определение зависимостей распределения концентрации изотопа  $^{18}O$  по глубине образца проводили методом SIMS на масс-спектрометре TOF-SIMS 5 (энергия первичного пучка  $Bi^+$  составляла 25 кэВ, угол наклона 45°). Значения коэффициентов объемной диффузии и коэффициентов поверхностного обмена для исследуемых образцов были рассчитаны при каждой температуре исходя из зависимостей распределения  $^{18}O$  по глубине при использовании математической модели Кранка для решения второго закона Фика для диффузии в твердом теле.

Работа поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации. Госконтракт №14.740.12.1358.

**Новые катодолуминофоры на основе замещенного ортофосфата лантана**

**Крицкая А.П.<sup>1</sup>, Соловьев О.И.<sup>2</sup>**

*студентка 5го курса*

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

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

Оптические свойства сложных ванадатов и фосфатов Sc, Y, La, легированных атомами РЗЭ и висмутом, представляют значительный практический интерес. Люминесцентные свойства редкоземельных ионов обусловлены переходом электронов внутри 4f-оболочки. В случае иттрия и лантана 4f-оболочки не заполнены, и f-f переходы не могут разрушить такие стабильные конфигурации. Поэтому фосфаты этих элементов прозрачны в видимой области спектра и могут служить в качестве принимающего вещества для других ионов РЗЭ.

Известны методы получения некоторых объектов исследования золь-гель и гидротермальными методами, а также методом соосаждения. В настоящей работе была проверена возможность синтеза исследуемых объектов твердофазным методом. Он более прост в исполнении и может быть использован для синтеза родственных соединений, получение которых другими методами затруднительно. Синтез выполняли, используя ранее отработанную методику: отжиг гомогенизированных смесей исходных веществ (оксидов РЗЭ и висмута, фосфата или ванадата аммония) на воздухе при температурах 700°C (ванадаты) и 900°C (фосфаты).

Были осуществлены три серии синтезов сложных ортофосфатов и ортованадатов. Для полученных однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарной ячейки. В случае серии образцов на основе фосфата и ванадата скандия новые фазы не образуются, хотя можно было предположить существование фаз типа  $MM'_2(PO_4)_3$  со структурой НАСИКОН. Все образцы были неоднородными. Однако в ряде случаев наблюдалось образование твердых растворов с меньшей степенью замещения по сравнению с заданным составом, что было установлено на основании расчета параметров элементарных ячеек образующихся фаз. На основе фосфата и ванадата иттрия были получены однофазные образцы фосфата иттрия, замещенного гадолинием, но при переходе от гадолиния к европию и далее по ряду образцы были неоднородными. При переходе от ортофосфатов к ортованадатам при равной степени замещения были получены однофазные образцы при сочетании тех катионов, ортофосфаты которых были неоднородными. В серии соединений на основе фосфата и ванадата лантана большая часть образцов фосфатных производных была однофазной. Исключение представляет образец, содержащий европий. Однако такой результат с наибольшей вероятностью следует объяснять техническими проблемами. Исходя из полученных результатов для фосфатов этой группы, можно отметить, что уменьшение радиуса допирующего элемента существенно меньше влияет на возможность замещения по сравнению с производными иттрия. В случае же ванадатных образцов вновь наблюдается инверсия закономерности: лишь твердый раствор с замещением лантана на висмут был однофазным.

Для однофазных  $La_{0,9}Bi_{0,1}PO_4$ ,  $La_{0,9}Gd_{0,1}PO_4$  и неоднородного  $Y_{0,9}Gd_{0,1}PO_4$  были получены спектры испускания при возбуждении электронным пучком, которые показали, что эти соединения перспективны для создания новых УФ-излучающих катодолуминофоров. По характеристикам они входят в группу известных представителей материалов такого класса, причем по тугоплавкости и химической устойчивости они несколько их превосходят.

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Взаимодействие в системе V-Ni-H<sub>2</sub>**

**Кузнецов Петр Сергеевич**

*Студент*

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

*E-mail: [peter7845645@mail.ru](mailto:peter7845645@mail.ru)*

В настоящее время одной из главных проблем является поиск альтернативных источников топлива. Таким источником может стать водород. Прежде всего это связано с тем, что при окислении водорода отсутствуют вредные вещества, а сама реакция окисления характеризуется очень высокой теплотой сгорания. Но для дальнейшего развития водородной энергетики необходимо решить ряд проблем, прежде всего таких как: эффективные способы получения и хранения больших количеств водорода.

Сейчас большая часть исследований посвящена хранению водорода в гидридах различных металлов. Этот способ позволяет хранить и транспортировать водород при большем массовом содержании и более низких давлениях, чем нынешние методы.

Одним из таких веществ является дигидрид ванадия так как он способен запастись до 3,8 масс. % водорода, однако при этом “обратимыми” являются около 1,9 масс. %. Для того чтобы увеличить это количество используют различные легирующие добавки, которые могли бы повысить равновесное давление водорода в дигидриде. Поэтому интерес представляют закономерности влияния различных добавок на абсорбционные свойства ванадия.

В нашей работе мы исследовали взаимодействие водорода со сплавами ванадия с никелем. В рамках представленной работы были получены сплавы ванадия с никелем V<sub>3</sub>Ni и σ-фазу VN<sub>i</sub>, а также исследовано их взаимодействие с водородом при высоком давлении.

**Треугольные халькогенидные кластеры молибдена с альфа-дииминами:  
синтез, строение и свойства  
Ларичева Юлия Анатольевна**

*Студентка*

*Новосибирский Государственный Университет, Факультет естественных наук,  
Новосибирск, Россия  
E-mail: jullar@bk.ru*

Химия комплексов переходных металлов с альфа-дииминами изучается во многих лабораториях мира в связи с получением новых функциональных материалов на их основе. Одним из ярких примеров может служить использование комплексов рутения(II) с 2,2'-бипиридилными лигандами в качестве сенсбилизаторов в устройствах преобразования солнечной энергии, например, в солнечных батареях для фотолиза воды и получения водорода. Сравнительно недавно было показано, что смешаннолигандные диимино-дитиолатные комплексы платины(II), которые относятся к так называемым «push-pull» комплексам, выступают в качестве хромофоров в фотокаталитических системах разложения воды с образованием водорода.

В данной работе исследовались кластерные комплексы молибдена с альфа-дииминами. В качестве исходных кластерных комплексов были выбраны доступные и устойчивые сульфидные комплексы:  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ . Последний комплекс был получен нами впервые и структурно охарактеризован. В качестве альфа-дииминов использовались такие полипиридилные лиганды, как 2,2'-бипиридил (bipy) и орто-фенантролин (phen) и их функционализированные производные.

Была изучена координация этих лигандов к кластерам  $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$  и  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ . Взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  с избытком  $\text{Me}_2\text{bipy}$  или  $(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy}$  при нагревании в ацетонитриле приводит к образованию комплексов  $\text{Vu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$  с одним координированным альфа-диимином (L) с высоким выходом. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа и РСА, а также спектрами ИК, ЭСП и  $^1\text{H}$ -ЯМР.

ЭСП раствора  $\text{Vu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]\text{Br}\}$  в разных растворителях показывают интенсивную полосу поглощения при около 500 нм ( $\epsilon$  около 20000 л/моль см), которая, по-видимому, относится к полосе переноса заряда от бромидного к полипиридилному лиганду. С ростом полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг этой полосы. Максимальное смещение составляет около 30 нм – при переходе от ДМСО к хлористому метилу. Таким образом, интенсивное поглощение видимого света позволяет предполагать возможность использования этого комплекса в качестве сенсбилизатора в системе фотокаталитического разложения воды. Наличие карбоксилатных групп у 2,2'-бипиридилного лиганда позволит прочно закреплять хромофоры на поверхности  $\text{TiO}_2$  в солнечной ячейке.

Полученные комплексы  $\text{Vu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$  использовались далее для замещения остальных бромидных лигандов на дитиолатные с целью получения «push-pull» комплексов, содержащих одновременно альфа-диимины в качестве пи-акцепторов и дитиолены в качестве пи-доноров. Так, нами был получен ряд нейтральных диимино-дитиолатных комплексов состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}(\text{dmit})_2]$  с одним полипиридилным и двумя изотритиондитиолатными лигандами ( $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$ , dmit), которые представляют собой первые примеры кластерных «push-pull» комплексов, электрохимические и оптические свойства которых изучаются в настоящее время.

Взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$  с phen или bipy при нагревании в ДМФА приводит к образованию хиральных соединений  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ , охарактеризованных данными элементного и рентгеноструктурного анализа, а также спектрами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР. Полученные соединения являются первыми примерами комплексов  $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se) с альфа-дииминами и их исследование продолжается в настоящее время.

**Модификация оксида графена ионами металлов**

**Лауре Иван Викторович**

*Студент 6-ого курса*

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, факультет химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники, Москва, Россия*

*E-mail: laure@mail.ru*

В последние годы научное сообщество активно продолжает изучать уникальный материал графен. Он привлекателен превосходными механическими, электрическими и физическими свойствами [1]. Для того чтобы реализовать этот огромный потенциал, необходимо осуществить промышленное производство и технологическую сборку графена в определенном макро масштабе.

Одним из способов получения графена в ощутимых количествах является многостадийный синтез из графита с использованием в качестве прекурсора - оксид графена с последующим его восстановлением [2]. Модификация указанного прекурсора ионами металлов, возможно, даст вероятность создания макро объектов с улучшенными свойствами прочности и жесткости [3].

Предложена модель координации ионов металлов с функциональными кислородсодержащими группами оксида графена. По результатам эксперимента для модификации оксида графена в водной дисперсии объемом 100 мл (с концентрацией  $1 \text{ мг/мл}$ ), необходимо  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  моль соли  $M^{3+}$ , для  $M^{2+}$   $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  моль, для  $M^{1+}$   $\sim 30 \cdot 10^{-4}$  моль. В полученных композиционных материалах массовое содержание металла составляет 2,3% для  $M^{3+}$ , 3,2% для  $M^{2+}$  и 9,1% для  $M^{1+}$ . После восстановления данных композиционных материалов по разработанной методике [4] массовое содержание металлов вырастает до 3,4%, 23,3% и 58,9% соответственно для  $M^{3+}$ ,  $M^{2+}$  и  $M^{1+}$ , что согласуется с результатами восстановления оксида графена без металлов полученных ранее.

Прослеживается общая зависимость необходимой концентрации ионов металлов для модификации прекурсора.

Полученные материалы исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) и рентгеноспектральным микроанализ (РСМА).

Проведенная научная работа показала, что, возможно, проводить модификацию оксида графена ионами различных металлов, таких как:  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . При определенных условиях синтеза возможно создание объемных 3D-столбиковых структур на основе графена, модифицированных металлами, которые можно использовать, как композиционные материалы.

**Литература**

1. Лауре И.В. Модифицированные соединения на основе графита // М.: Вестник МИТХТ. 2011. 65 с.
2. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноструктуры углерода // М.: Книжный дом «Либроком». 2012. 42 с.
3. Sungjin Park et al.: Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking // ACS Nano, 2008, 2 (3), pp 572–578
4. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П. Восстановленный оксид графена // М.: Журнал неорганические материалы. 2012 (в печати).

**Получение концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) в условиях близких к сверхкритическим.**

**Мамченков Е.А.**

*студент*

*Костромской государственной университет имени Н.А. Некрасова  
факультет естествознания, Кострома, Россия*

*E-mail: ematchenkov@gmail.com*

В России в настоящее время находится более 40 млн. т. фосфогипса, отхода производства фосфорной кислоты. На транспортировку и хранение фосфогипса приходится до 10% себестоимости фосфорной кислоты. Шламохранилища занимают огромные площади земель, необходимых сельскому хозяйству [1,2].

Фосфогипс, является техногенным сырьем, которое требует меньших затрат на переработку в сравнении с минеральным сырьем в связи с измененным фазовым составом.

Фосфогипс содержит примеси неорганических и органических соединений, водно-растворимых и водно-нерастворимых, адсорбированных на поверхности кристаллов и встроенных в кристаллическую решетку, в том числе и редкоземельные элементы, содержание которых составляет 0,5-0,6%. Постоянное увеличение спроса на редкоземельные элементы связано с разнообразными областями их применения. Они играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасль, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение.

Цель данной работы заключается в карбонизации карбонатного шлама при повышении давления с получением концентрата РЗЭ. Для карбонизации предлагаем использовать диоксид углерода, который является отходом другого химического производства – синтеза аммиака. Был определен состав карбонатного шлама, масс. %:  $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$  – 53,0;  $(\text{Sr,Ca})\text{SO}_4$  – 41,34; микроэлементы – 0,371.

Высокая концентрация в жидкой фазе (воде) гидрокарбоната кальция при давлении 60 атм. дает основание полагать о возможности отмывки из карбонатного шлама кальциевых соединений приводящих к его концентрированию по редкоземельным элементам.

Таким образом, увеличение растворимости гидрокарбоната кальция под давлением в растворе углекислоты позволяет вывести из карбонатного шлама кальциевые соединения и сконцентрировать, тем самым, в оставшемся осадке РЗЭ.

После карбонизации углекислотой фосфогипса при давлении в 60 атм. был получен концентрат РЗЭ из карбонатного шлама с содержанием 0,74%. Исходная концентрация РЗЭ составляла 0,5%.

**Литература**

1. Баженов Ю.М., Шубейкин П.Ф., Дворник Л.И. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1986. 54 с.
2. Болдырев А.С., Лосев А.Н., Алехин Ю.А. Использование отходов в промышленности строительных материалов. М.: Знание, 1983. 64 с.
3. Зык В. В., Галиева Ж. Н., «Получение оксидов редкоземельных элементов из растворов выщелачивания фосфогипса». 2001 №1
4. Иваницкий В., Классен П. В., Новиков А. А. и др. «Фосфогипс и его использование». – М. Химия, 1990.

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек на основе InP**  
**Мордвинова Н.Е., Винокуров А.А., Знаменков К.О., Дорофеев С.Г., Кузнецова Т.А.**

*Студент*

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

*E-mail: [n.mordvinova@gmail.com](mailto:n.mordvinova@gmail.com)*

Синтез и исследование квантовых точек (КТ) АЗВ5 является крайне актуальной задачей в связи с их низкой токсичностью, что позволяет использовать такие соединения в живых организмах, к примеру, в качестве малотоксичных биометок, обладающих люминесценцией в диапазоне прозрачности биологических тканей.

Разработка новых, более простых и экономически выгодных, методов синтеза качественных КТ является актуальной задачей. Не менее важной задачей является получение монодисперсных образцов КТ, поскольку их оптические свойства сильно зависят от размера. На оптические свойства КТ также сильно влияет состояние поверхности нанокристаллов, поэтому актуальной задачей является модификация поверхности.

В настоящей работе разработан новый, сравнительно простой метод синтеза КТ InP в органических неполярных растворителях с использованием фосфина и различных стабилизаторов поверхности нанокристаллов. Найдены оптимальные пути выделения и очистки полученных образцов КТ от исходных реагентов методом электрофореза. Предпринято разделение КТ по размерам методами размерно-селективного осаждения и электрофореза. Из электронных микрофотографий (HRTEM) оценен средний размер частиц, полученные результаты совпадают с результатами, полученными из спектров оптического поглощения.

Показано, что полученные коллоидные растворы обладают люминесценцией в ближней ИК-области спектра. Изучено влияние травления плавиковой кислотой на оптические свойства КТ. Травление HF приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в десятки раз и сдвигу пика люминесценции в более синюю область. Получены временные и концентрационные зависимости интенсивности и положения пика люминесценции.



**Синтез и свойства ванадий замещенных молибдо- и вольфрамфосфорных гетерополикислот со структурой Кеггина**

**Наумова М.А., Пуголовкин Л.В.**

*Студентка, аспирант*

*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mashinet@rambler.ru*

Данная работа посвящена синтезу и исследованию ванадовольфрамфосфорных и ванадомолибдофосфорных гетерополикислот со структурой Кеггина. Данные гетерополикислоты обладают рядом интересных свойств. Как в твёрдом, так и в жидком состоянии они являются очень сильными кислотами; они способны принимать большое число электронов без разрушения структуры; применяются в кислотном-основном и окислительно-восстановительном катализе. Кислотность гетерополикислот можно варьировать, изменяя их состав.

В работе были синтезированы гидраты гетерополикислот следующего состава:  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ ,  $\langle H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \rangle$ ,  $\langle H_6[PMo_9V_3O_{40}] \rangle$ ,  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ . Синтез был проведён по методикам, приведённым в работах [1,2,3]. Полученные соединения были охарактеризованы методами термического анализа, рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, полярографии, ЯМР  $^{31}P$  в растворе, твердотельным ЯМР  $^{31}P$ , а также спектроскопией поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-VIS спектроскопия).

Изучение гетерополикислот всем комплексом методов показало, что при содержании ванадия больше одного атома на молекулу гетерополикислоты в водных растворах образуются смеси кислот с разным содержанием ванадия, при кристаллизации которых образуются твёрдые растворы форм с различным содержанием ванадия. Таким образом, невозможно получить раствор, содержащий только  $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$  или только  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ .

Была изучена устойчивость гетерополикислот в водных растворах при различных pH. Показано, что при концентрации порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  М кислоты неустойчивы и разлагаются с периодом полураспада порядка 20 минут. Наименьшая скорость разложения наблюдается при pH 2. При концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  М и pH 2 кислоты  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  и  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  устойчивы в течение времени, необходимого для проведения электрохимических измерений. UV-Vis-спектры свежеприготовленных растворов с концентрацией  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и 0,1 М совпадают, что показывает, что данные гетерополикислоты существуют в растворе в этом диапазоне концентраций.

В целях изучения ионной ассоциации анионов со структурой Кеггина с щелочными катионами в растворе были зарегистрированы полярограммы на ртутном каплюющем электроде для кислот с одним атомом ванадия. Для  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ , в отличие от  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ , наблюдаются чётко выраженные полярографические волны, поэтому для  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  были зарегистрированы полярограммы с различными фоновыми электролитами ( $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ). Изменение катиона фонового электролита для  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  приводит к сдвигу потенциала восстановления и к изменению предельного тока полярографических волн, что может свидетельствовать об образовании ионных пар как в растворе, так и на поверхности электрода.

**Литература**

1. Kern F., Ruf St., Emig G. Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid // Applied Catalysis A: General. 1997, № 150. p. 143-151.
2. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. Synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solutions having modified composition // Applied Catalysis A: General. 2008, № 342. p. 126–130.
3. Tsigdinos, G.A., Hallada, C.J. Molybdovanadophosphoric acids and their salts. Investigation of methods of preparation and characterization. Inorg. Chem. 1968, № 7, p. 437-441.

**Получение фосфорной кислоты азотнокислотным разложением кинешемских фосфоритов**

***Паркаева Юлия Викторовна***

***Соловьева Анастасия Александровна***

***Гвоздева Анна Николаевна***

*Студент*

*Костромской государственной университет имени Н. А. Некрасова,*

*факультет естествознания, Кострома, Россия*

*E-mail: [julia.parckaeva@yandex.ru](mailto:julia.parckaeva@yandex.ru)*

Актуальным является получение очищенной фосфорной кислоты экстракционным методом. В качестве исходного сырья используются фосфориты, которые подвергают разложению серной, азотной и, реже, соляной кислотами. После разложения из полученной «вытяжки» извлекают фосфорную кислоту методом жидкостной экстракции, либо очищают кислоту от примесей.

В данной работе исходным сырьем являлся кинешемский фосфорит (г. Кинешма, Ивановская область). Результаты исследования химического состава фосфорита показали, что данное сырье характеризуется высоким содержанием  $P_2O_5$  (19,16 %). Этим объясняется целесообразность его использования для получения фосфорной кислоты. Помимо  $P_2O_5$  в состав фосфорита входят (% масс.): CaO – 25,76; MgO – 4,68;  $Fe_2O_3$  – 6,47;  $Al_2O_3$  – 2,65;  $CO_2$  – 8,47.

Разложение фосфорита проводилось азотной кислотой. Методом крутого восхождения были определены следующие оптимальные условия процесса разложения: концентрация азотной кислоты 35-40 % (при 110 %  $HNO_3$  от стехиометрии), температура 40 °С, продолжительность процесса 45 мин. Полученная азотнокислотная «вытяжка» имела следующий состав (% масс.): CaO – 10,29;  $H_3PO_4$  – 9,05;  $HNO_3$  – 6,3;  $Fe_2O_3$  – 2,24; MgO – 0,3;  $Al_2O_3$  – 0,16, остальное вода.

Для получения очищенной фосфорной кислоты ее извлекали из азотнокислотной «вытяжки» методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагента использовали трибутилфосфат с различными разбавителями: бензол, нитробензол и хлорбензол. Экстракция осуществлялась при температуре 20 °С в течение 3 – 10 минут. Результаты показали, что наибольшей селективностью к фосфорной кислоте обладает чистый трибутилфосфат (степень извлечения равна 86,8 % после 10 минут экстракции). Разбавление трибутилфосфата ароматическими растворителями в два раза снижает степень извлечения кислоты до 79,6 % при использовании бензола, 68,7 % – хлорбензола и 65,5 % – нитробензола. В то же время при разбавлении основного экстрагента бензолом стоимость производства в целом снижается вследствие значительно более низкой стоимости последнего (более чем в четыре раза). Поэтому целесообразным является экстракция фосфорной кислоты из азотнокислотной «вытяжки» трибутилфосфатом, разбавленным бензолом.

После экстракции фосфорную кислоту подвергали реэкстракции водой при температуре 20 °С в течение 3 – 10 минут. Результаты показали, что степень извлечения фосфорной кислоты после экстракции в течение 7 минут (оптимум) трибутилфосфатом составляет 55,8 %, трибутилфосфатом с разбавителями (разбавление в два раза): бензолом – 58,6 %, хлорбензолом – 50,9 %, нитробензолом – 48,5 %. Таким образом, результаты реэкстракции также позволяют выделить бензол, как наиболее лучший разбавитель из предложенных.

Лазерный синтез тонких пленок SnO<sub>2</sub>:Sb для прозрачных электродов

Петухов И.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: ilya.petukhov.lssm@gmail.com

Прозрачные проводящие покрытия в виде тонких пленок находят применение в оптоэлектронных устройствах (фотоэлементы, светоизлучающие устройства, сенсорные панели). Смешанный оксид индия и олова (ИТО) является наиболее распространенным материалом для изготовления прозрачных электродов благодаря низкому удельному сопротивлению и высокой прозрачности в видимом оптическом диапазоне (400-800 нм). Однако высокие цены на индий обуславливают потребность в безиндиевых прозрачных электродах. Такой альтернативой могут являться тонкие пленки SnO<sub>2</sub>:Sb, характеризующиеся химической и механической стабильностью.

Целью работы являлся синтез тонких пленок SnO<sub>2</sub>:Sb, обладающих низким удельным сопротивлением и высокой прозрачностью в видимом оптическом диапазоне, методом импульсного лазерного осаждения на кварцевое стекло.

В качестве мишеней для абляции были использованы таблетки SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные путем механического перемешивания и прессования прекурсоров. Отжиг мишеней был произведен в течение 2 часов при температуре 600 °С на воздухе. Осаждение производилось в вакуумной камере. Для абляции мишеней был использован эксимерный KrF лазер ( $\lambda = 248$  нм, частота импульсов 10 Гц, плотность энергии 5,6 Дж/см<sup>2</sup>). Осаждение производилось на кварцевые подложки, поверхность которых была предварительно очищена ацетоном в ультразвуковой ванне в течение 25 мин.

Для измерения толщины пленок был использован метод эллипсометрии (Uvisel Horiba). Спектры оптического пропускания были получены с помощью спектрометра Varian Cary 50. Исследование фазового состава проводилось методом РФА (ДРОН-3М). Удельное электрическое сопротивление пленок, подвижность и концентрация носителей заряда были измерены четырехзондовым методом в квадратной геометрии контактов с использованием эффекта Холла (Ecoria HMS-200).

Исследовались зависимость удельного электрического сопротивления и прозрачности пленок в оптическом диапазоне 400-800 нм от состава мишени (Sb/(Sn+Sb) = 0, 1, 2, 2.5, 5, 8 %), парциального давления кислорода в камере (10, 20, 30, 40, 50, 60 мТорр) и температуры подложки в процессе осаждения (25, 100, 200, 300 °С).

Были получены пленки с низким удельным сопротивлением ( $\rho \sim 10^{-3}$  Ом·см, рис.1) и прозрачностью ~85% в диапазоне 400-800 нм. Максимум электрической проводимости пленок наблюдается при составе Sb/(Sn+Sb) = 2 %, парциальном давлении кислорода 40 мТорр и температуре подложки в процессе осаждения 300 °С.

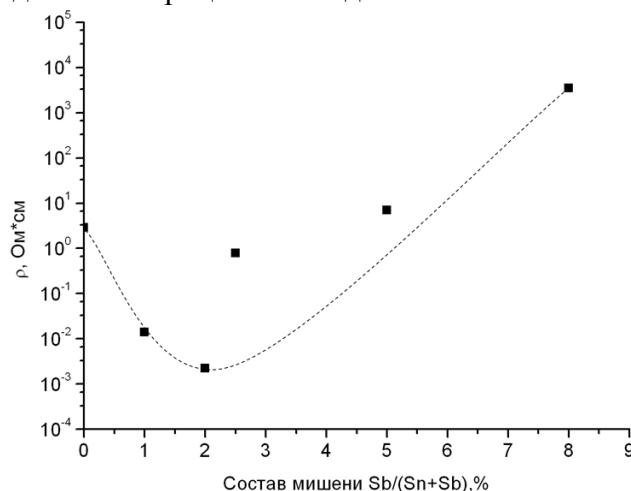


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления SnO<sub>2</sub>:Sb от состава мишени.

Взаимодействие карбоксилатных комплексов палладия с органическими нитрилами

Резинкова Ярослава Николаевна

Студент

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, естественнонаучный факультет, Москва, Россия

E-mail: [yara613@mail.ru](mailto:yara613@mail.ru)

В большинстве катализируемых соединениями палладия органических реакций, осуществляемых в присутствии нитрилов, последние выступают в качестве растворителей и CN-группа не участвует в превращениях. Вместе с тем, в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных каталитическим превращениям нитрилов в присутствии соединений переходных металлов, и, в частности, палладия, с образованием амидов, амидинов, иминов, кетонов, а также более сложных органических субстратов, таких как, например, диалкиламида, диалкилцианамиды, диимины и др. Особое место среди этих реакций занимают так называемые «mediated» процессы, в которых образующийся в реакции новый лиганд остается в координационной сфере металла.

В работе установлено, что нагревание раствора ацетата палладия(II)  $Pd_3(\mu-CH_3CO_2)_6$  (**1**) в смеси бензола и ацетонитрила приводит к образованию комплекса  $[Pd(NHC(CH_3)C_6H_4)]_2(\mu-CH_3CO_2)_2$  (**2**) (рис. 1), содержащего 1-фенилэтаниминовые лиганды, координированные с палладием с образованием  $\sigma$ -связи Pd-C и координационной связи Pd-N. Такой комплекс может рассматриваться в качестве промежуточного продукта в реакции Губена-Хёша между бензолом и ацетонитрилом в отсутствие сильных кислот Бренстеда.

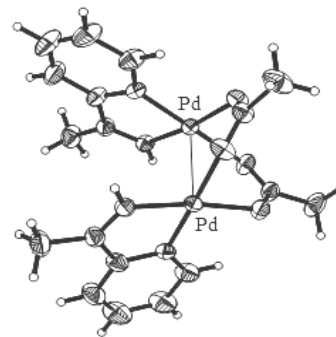


Рисунок 1

Впервые обнаружена реакция гидролитического превращения ацетонитрила в растворе ацетона в присутствии четырехъядерных нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия. Реакции нитрозилкарбоксилатов с донорными заместителями в карбоксилатном лиганде  $Pd_4(\mu-NO)_2(\mu-RCO_2)_6$ , где R =  $C_6H_{11}$  (**3**),  $^{tert}Bu$  (**4**) в смеси ацетона, ацетонитрила в присутствии воды протекают с образованием ангидрида ацетимида, координированного тремя атомами палладия. Реакции сопровождаются трансформацией исходных четырехъядерных нитрозилкарбоксилатов **3** и **4** в новые пятиядерные комплексы  $Pd_5(\mu-NO)(\mu-C_6H_{11}CO_2)_7(\mu, \mu-N_2OC_2Me_2)$  (**5**) и  $Pd_5(\mu-NO)(\mu-NO_2)(\mu-^{tert}BuCO_2)_6(\mu, \mu-N_2OC_2Me_2)$  (**6**) (рис. 2). Возможность этой трансформации определяется природой образующегося лиганда  $N=C(Me)-O-C(Me)=N$ , предусматривающей необходимость координации двух имидных атомов азота тремя атомами палладия.

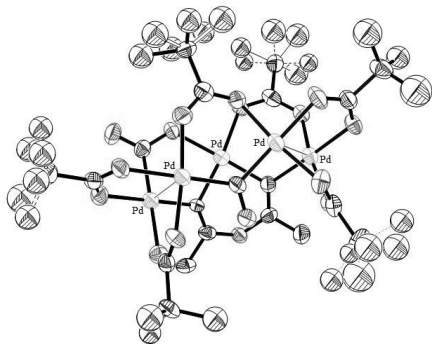


Рисунок 2

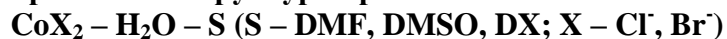
Взаимодействие нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия с акцепторными заместителями в карбоксилатном лиганде  $Pd_4(\mu-NO)_4(\mu-RCO_2)_4$ , где R =  $CF_3$  (**7**),  $CCl_3$  (**8**) со смесью ацетона, ацетонитрила в присутствии воды приводит к восстановлению комплексов до Pd(0).

Изучено также взаимодействие растворов комплексов **3** и **4** в ацетоне с бензонитрилом в присутствии воды.

Автор работы выражает благодарности Совету по грантам Президента РФ (проект МК-966.2012.3) и Президиуму РАН (программа 8П8).

*XIX Молодежная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Растворимость и структура кристаллосольватов в системах**



**Тихомирова Анастасия Алексеевна**

*Студент*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [nastusha115@mail.ru](mailto:nastusha115@mail.ru)*

В последние годы одним из направлений работ, проводимых в лаборатории химии растворов СПбГУ, стало исследование влияния химической природы компонентов на равновесие раствор – твердая фаза в трехкомпонентных системах соль – вода – органический растворитель, состав и строение кристаллизующихся в данных системах соединений. Интерес к данной теме вызван не только почти полным отсутствием информации по изучаемому вопросу, но и наличием у ряда кристаллизующихся соединений каталитических свойств, что открывает возможности для разработки новых подходов к синтезу разнообразных органических соединений, включая биологически активные вещества, как в лабораторных условиях, так и в промышленном масштабе.

Ранее в нашей группе уже был изучен ряд систем, содержащих в качестве солевого компонента соединения кадмия и меди. В настоящей работе представлены результаты исследования аналогичных систем, содержащих хлорид или бромид кобальта.

Растворимость при 25 °С определялась методом изотермического насыщения. Анализ жидкой фазы на содержание органического компонента осуществлялся методом газовой хроматографии.

Анализ данных по растворимости в системах  $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{S}$  (S – DMF, DX, DMSO) позволил сравнить влияние свойств смесей вода – органический растворитель на растворимость хлорида кобальта. Было установлено закономерное понижение растворимости ионного соединения как в бинарной, так и в тройной системе, содержащей органический компонент, с уменьшением значения диэлектрической проницаемости. Данная тенденция прослеживается в ряду  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N,N}$ -Диметилформамид  $\rightarrow$  1,4-Диоксан. Выпадение из данного ряда значения растворимости для системы, содержащей диметилсульфоксид, объясняется отсутствием взаимодействия между метильными группами DMSO, координированного к иону металла, и некоординированными молекулами растворителя.

Растворитель	H <sub>2</sub> O	DMF	DMSO	DX
N, моль CoCl <sub>2</sub> /100 моль р-ля	7,78	7,36	0,53	0,0087
ε, диэлектрическая проницаемость р-ля	81,7	37,8	45	2,2

Сравнение систем, содержащих  $\text{CoX}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{S}$  (X – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>; S – DMF, DX, DMSO), позволило проследить влияние природы аниона на растворимость. Растворимость, как в бинарных, так и в тройных бромидной системы выше, чем хлоридной, что можно объяснить большей устойчивостью хлорокомплексов по сравнению с бромосольватными комплексами.

Ионные комплексы, содержащие одновременно отрицательно заряженные фуллерены и фталоцианины

Хакимова Э.У.<sup>1,2</sup>, Конарев Д.В.<sup>2</sup>, Зорина Л.В.<sup>3</sup>, Хасанов С.С.<sup>3</sup>, Любовская Р.Н.<sup>2</sup>

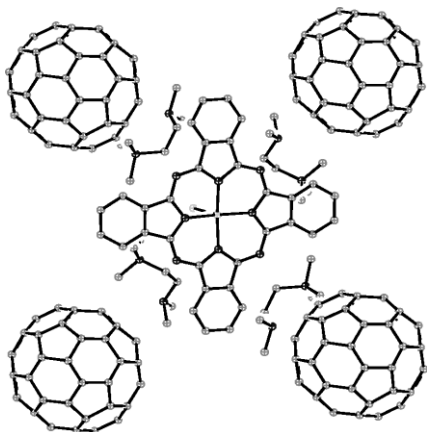
Магистр 2 года

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, химический факультет Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Россия

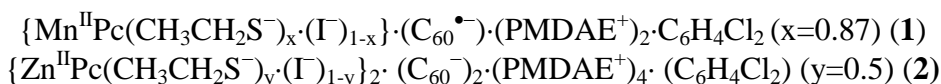
<sup>3</sup>Институт Физики Твердого Тела РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>e-mail: konarev@icp.ac.ru



В настоящее время большое внимание уделяется получению и исследованию ионных комплексов фуллеренов с металлопорфиринами. Это связано с интересными магнитными свойствами таких комплексов [2], а так же возможностью исследовать в них различные  $\sigma$ -связанные структуры из анионов фуллеренов [3]. Фталоцианины представляют собой другой большой класс макроциклических соединений, однако до настоящего времени ионных соединений фуллеренов с фталоцианинами получено не было.

В данной работе впервые получены ионные соединения, содержащие одновременно анионы фуллеренов и отрицательно-заряженные координационные структуры фталоцианинов:



Оба соединения получены в виде монокристаллов, что позволило изучить их кристаллическую структуру. В комплексе **1** анион-радикалы фуллеренов образуют сотообразные слои, где каждый фуллерен имеет три соседа с расстояниями между центрами 10.130-10.289 Å. Отсутствие Ван-дер-Ваальсовых контактов между фуллеренами приводит к тому, что  $\text{C}_{60}^{\bullet-}$  сохраняется мономерным в этом комплексе при 110К. В комплексе **2** фуллерены образуют димеры  $(\text{C}_{60}^-)_2$ , связанные одной С-С связью. Димеры упакованы в гофрированные сотообразные слои с расстояниями между центрами фуллеренов 9.898-10.107 Å. Фталоцианины Mn(II) и Zn(II) при координации анионов йода или этантиолата на центральный атом металла образуют необычные отрицательно заряженные координационно-связанные структуры  $\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(\text{анион}^-)$ , которые упакованы в димеры  $\{\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(\text{анион}^-)\}_2$  с коротким расстоянием между плоскостями фталоцианинов (3.142 Å в **1** и 3.274 Å в **2**). Димеры фталоцианинов образуют слои с катионами  $\text{PMDAE}^+$ , которые чередуются с фуллереновыми слоями. Упаковка сферических фуллеренов с плоскими молекулами фталоцианинов достигается за счет внедрения фуллеренов между фениленовыми группами фталоцианинов [1].

### Литература:

1. Конарев Д.В., Зорина Л.В., Хасанов С.С., Хакимова Э.У., Любовская Р.Н., *Известия РАН, сер. хим.*, №6, 1038-1045 (2011)
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., Mukhamadieva G.R., Zorina L.V., Otsuka A., Yamochi H., R.N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 49, 3881 (2010).
3. Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Saito G., Lyubovskaya R.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9292 (2006).



**Фазообразование в системе  $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$**

**Чернявский И.О.<sup>1</sup>, Соловьев О.И.<sup>2</sup>**

*студенты*

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

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*  
*E-mail: [ivan-net@mail.ru](mailto:ivan-net@mail.ru)*

Изоморфные замещения атомов в кристаллах или образование твердых растворов — явление, широко распространенное в природе. Большинство минералов это изоморфные смеси переменного состава. По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твердые растворы с очень малым содержанием примесей. Изоморфное замещение элементов во многом определяет их геохимическое поведение, т. е. распределение по минеральным фазам в различных природных процессах кристаллизации. Образование твердых растворов обеспечивает многие полезные физико-химические характеристики таких искусственных материалов современной техники как люминофоры, полупроводники, лазерные кристаллы, ферриты, сегнето- и пьезоэлектрики, огнеупоры, керамические материалы и другие.

Изучение твердых растворов сложных фосфатов и оксометаллатов представляет значительный теоретический и практический интерес, как для выяснения общих закономерностей образования структур с позиций структурной и физической химии, так и для получения функциональных материалов. Введение даже небольших количеств примесей позволяет получать материалы с заданными свойствами. Поэтому важными задачами при создании различных материалов становятся разработка и проверка применимости теоретических моделей, позволяющих предсказать растворимость одного вещества в другом, а также ожидаемые свойства.

В настоящей работе были проведены теоретический расчёт энтальпии смешения и построение кривой распада твердых растворов в системе  $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$  в рамках теории В.С. Урусова [1,2], а так же практическое исследование фазообразования в системе  $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$  содержание исходных веществ варьировали с шагом 10 мол. %.

Навески фосфата скандия и фосфата гадолиния в заданных соотношениях гомогенизировали в яшмовых ступках под слоем ацетона. Полученные смеси сушили на воздухе, а затем отжигали при 900°C и 1500°C в течение 48 часов с последующим естественным охлаждением. Образцы после отжига исследовали методами РФА и ДТА. Установлено образование узких областей ( $\Delta x \leq 0,1$ ) твердых растворов со стороны каждого из компонентов, обширной двухфазной области между ними и наличие простой эвтектики с температурой плавления 1260°C и содержанием  $\text{GdPO}_4 \sim 33$  мол. %, и построено Т-х сечение фазовой диаграммы  $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$  при атмосферном давлении. Было выявлено хорошее согласование расчетов в рамках теории В.С. Урусова с реальными значениями взаимной растворимости компонентов системы и определены параметры элементарных ячеек всех образующихся кристаллических фаз.

### **Литература**

1. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Издательство МГУ. 1987.
2. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука. 1977.

Транспорт носителей заряда в химически модифицированном  
нанокристаллическом SnO<sub>2</sub>  
Чижов Артём Сергеевич  
Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия  
E-mail: art358b@gmail.com

Нанокристаллический диоксид олова с высокой удельной поверхностью – перспективный материал для газовых сенсоров резистивного типа. В работе рассмотрены вопросы, касающиеся транспорта носителей заряда в данном материале, протонов и электронов.

Диоксид олова был синтезирован методом гидрохимического осаждения из растворов NH<sub>3</sub> и SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Затем порошки SnO<sub>2</sub> пропитывали растворами прекурсоров, высушивали и отжигали при температуре, необходимой для разложения прекурсора. Для электрофизических измерений образцы были спрессованы в таблетки толщиной 2 мм, золотые контакты нанесены методом термического напыления в вакууме. Состав образцов и конечная температура отжига приведены в таблице:

Состав образца, SnO <sub>2</sub> +	Прекурсор модификатора	Температура отжига, °С
SnO <sub>2</sub>	-	300, 350
1 масс. % Ru	Ru(Асac) <sub>3</sub>	300
0,3 масс. % NiO	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
1 масс. % Au	HAuCl <sub>4</sub>	350
0,3 масс. % NiO + 1 масс. % Au	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , HAuCl <sub>4</sub>	350

Образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что SnO<sub>2</sub> образует поликристаллическую фазу касситерита, с размерами ОКР порядка 3-5 нм. Никель и рутений расположены на поверхности SnO<sub>2</sub> в виде оксидов, золото находится в металлическом состоянии и образует частицы размерами 15-20 нм.

Проводимость исследовали диапазоне частот 10-3·10<sup>6</sup> Гц. Для исследованных образцов наблюдается степенная зависимость реальной части проводимости от частоты,  $\sigma' \sim \omega^n$ , где n=0,6-0,7. Мы также рассматривали проводимость и частоту в безразмерных переменных, определяемых соотношениями

$$\tilde{\sigma}' = \frac{\sigma' + \sigma(0)}{\sigma(0)}, \quad \tilde{\omega} = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega}{\sigma(0)},$$

где  $\sigma(0)$  – проводимость на постоянном токе,  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  – диэлектрическая проницаемость материала в низкочастотном и высокочастотном пределе соответственно. Зависимость  $\tilde{\sigma}'(\tilde{\omega})$  для большинства образцов имеет схожий вид и может быть представлена единой кривой. Результат сравним с обобщённой кривой, полученной в результате компьютерной симуляции для модели случайных барьеров [1]. Отклонение от универсального закона замечено для образца SnO<sub>2</sub>+NiO. Для мнимой части проводимости также существует аналогичная обобщённая зависимость. Наблюдаемый скейлинг проводимости на переменном токе свидетельствует о прыжковом механизме транспорта электронов, осуществляемого через локализованные состояния, которые расположены в веществе случайным образом.

### Литература

1. Thomas B. Schröder, Jeppe C. Dyre. ac Hopping Conduction at Extreme Disorder Takes Place on the Percolating Cluster // Phys. Rev. Lett., 101, 025901 (2008)



**Микроволновой синтез и исследование люминесцентных характеристик твердых растворов  $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$**   
**Чувашова И.Г.<sup>1</sup>, Ванецев А.С.<sup>1,2</sup>**

*Студентка 3 курса; старший научный сотрудник, кандидат химических наук*

*1 – Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва*

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

*E-mail: [irina.chuvashova@gmail.com](mailto:irina.chuvashova@gmail.com)*

Создание ряда высокотехнологичных устройств (плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д.) предъявляет строгие требования к функциональным характеристикам используемых при этом люминесцентных материалов, включая высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания. Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов-источников красного света, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами  $Eu^{3+}$  порошки оксида иттрия и гадолиния ( $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$ ). Ранее нами были разработаны методики микроволнового синтеза монодисперсных порошков данных оксидных соединений с частицами сферической формы и среднего размера от 50 до 500 нм.

Следует отметить, что основной переход иона  $Eu^{3+}$  является запрещенным и его интенсивность определяется в основном характером и симметрией окружения данного иона в матрице. При этом локальное искажение симметрии зачастую приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. Поэтому в качестве матриц помимо индивидуальных оксидов большой интерес представляют твердые растворы, в которых как раз и возможны локальные искажения структуры.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка простого в технологической реализации и экономичного метода синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния, допированных ионами  $Eu^{3+}$  ( $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ , где  $x = 0 - 1$ ), а также исследование зависимости микроморфологии и люминесцентных характеристик данных соединений от соотношения иттрия и гадолиния в твердом растворе.

В результате выполнения работы была создана методика микроволнового синтеза монодисперсных порошков  $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$  ( $x = 0 - 1$ ) с частицами сферической размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины с последующим высокотемпературным отжигом. Была выявлена линейная зависимость размера частиц от соотношения иттрия и гадолиния в твердом растворе. Исследовано влияние состава твердого раствора на относительную интенсивность люминесценции синтезируемых порошков  $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ . Показано, что интенсивность люминесценции для твердых растворов с любым соотношением иттрия и гадолиния всегда выше, чем для входящих в него индивидуальных оксидов и наиболее высока для твердых растворов с одинаковым соотношением иттрия и гадолиния.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№12-03-01055-а и 11-02-91152-ГФЕН\_а), Программы поддержки фундаментальных исследований Президиума РАН, а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

**Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON**

**Чумакова В.Т., Соловьёв О.И.**

*студентка 2го курса*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [valentina.chum@yandex.ru](mailto:valentina.chum@yandex.ru)*

Поиск новых материалов для электрических аккумуляторов, в частности, новых твердых электролитов для создания полностью твердотельных литиевых батарей – важнейшая практическая задача современной химической науки. Особый интерес представляют соединения со структурой NASICON, известные как эффективные ионные проводники по однозарядным катионам  $M^+$ , которые перемещаются по частично заселённым позициям трехмерного каркаса  $\{(M^{n+}_2(\text{ЭO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}\}_\infty$  ( $n = 2-5$ ,  $m = 2-4$ ), состоящего из октаэдров  $\text{MO}_6$  и тетраэдров  $\text{ЭO}_4$ . Электрофизические свойства исследуемых фаз могут быть улучшены в результате частичного изо- и гетеровалентного замещения в катионной и анионной части. Другой возможной областью применения фаз типа NASICON может быть создание новых функциональных материалов, сочетающих высокую катионную проводимость с окислительно-восстановительной активностью, они перспективны в качестве электродов аккумуляторных батарей.

Настоящая работа была посвящена решению следующих задач: 1) исследование возможности получения твердых растворов состава  $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ , где  $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ;  $n = 2-4$ ;  $y = 3 + x*(3-n)$ ; 2) синтез однофазных образцов; 3) отработка метода изготовления плотной керамики на основе полученных образцов; 4) получение керамики на основе однофазных образцов и исследование их электрофизических свойств.

В ходе настоящей работы исследуемые образцы состава  $\text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ , ( $x=0,2$ ) синтезировали твердофазным методом.. В качестве исходных реактивов использовали соединения  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  квалификации не ниже ч.д.а.. Стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе при температуре 50-60°C и отжигали в фарфоровых тиглях в муфельной печи на воздухе при температурах 500°C и 600°C. Результаты рентгенофазового анализа интерпретировали, используя для сравнения дифрактограмму  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  из порошковой базы рентгенографических данных. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при температуре отжига 500°C практически все полученные образцы неоднородны или плохо закристаллизованы, тем не менее, в некоторых из них уже присутствует целевая фаза. При температуре отжига 600°C практически все образцы содержат целевую фазу в качестве основной, наблюдаются закономерные сдвиги всех линий в соответствии с соотношениями ионных радиусов хрома (III) и замещающего катиона. Однако полностью однофазными можно считать только образцы  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ .

На основе однофазных образцов состава  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  были получены керамические образцы. Процесс проводили методом холодного прессования в стальной пресс-форме без использования органических связующих, затем отжигали при температуре синтеза. В результате получены керамические образцы с плотностями порядка 95% от рентгенографических. Методом спектроскопии импеданса была определена их удельная проводимость при комнатной температуре. Она составляет  $\sim 10^{-7}$  См/см,  $\sim 2\cdot 10^{-7}$  См/см и  $\sim 3,6\cdot 10^{-7}$  См/см, что не позволяет отнести эти образцы к перспективным катионным проводникам.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**Подсекция «Неорганическая химия – молодые ученые»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.х.н., с.н.с. Яшина Лада Валерьевна

**Секретарь:** Воробьева Наталья

**Жюри:** к.х.н., доц. Ардашникова Е.И.

к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

д.х.н., вед. н. с. Долгих В.А.

к.х.н., доц. Елисеев А.А.

д.х.н., вед.н.с. Кузьмина Н.П.

к.х.н., н. с. Миронов А.В.

доц., к.х.н. Фёдорова А.А.

**Сравнение свойств микроплазменных оксидных покрытий  
сплавов ВТ1-0 и ВТ-6**

*Абрамова А.М., Алексеев А.В.*

*Инженер второй категории*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии  
наук, г. Новосибирск, Россия  
E-mail: asenok.med@gmail.com*

Титановые сплавы ВТ-6 и ВТ1-0 являются наиболее популярными материалами для медицинских имплантатов, благодаря их легкому весу, высокой прочности и биологической совместимости. Одна из проблем, стоящих перед использованием – накопление токсичных продуктов коррозии в организме, а также разрушение металла под действием агрессивной среды. Последние годы в имплантологии стали активно применять полимерные и керамические материалы, но для особо нагруженных участков, например, ножка тазобедренного сустава, по-прежнему используют титановый сплав. Поэтому, чтобы увеличить срок службы имплантата и не допустить коррозии, активно ведутся исследования и поиски новых технологий обработки поверхности титановых сплавов с целью получения защитных покрытий и модифицированных слоев. Которые должны быть не только биоинертны, но длительное время надежно служить в условиях воздействия агрессивных сред, механического и коррозионного износа.

Мы предлагаем использовать метод микроплазменного оксидирования, его покрытия четко воспроизводят рельеф изделий сложного профиля и обеспечивают высокую адгезию к материалу подложки ( $Hv \geq 300-350$  МПа).

Микроплазменное оксидирование (МПО-покрытия) – сложный электрохимический и плазмохимический процессы обработки токопроводящих материалов, в результате, которой на поверхности формируется поликристаллическое покрытие из высокотемпературных оксидов с градиентной структурой. Отличительной особенностью микроплазменного оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микрозарядов, оказывающих весьма существенное и специфическое воздействие на материал, в результате чего механические свойства пленок значительно превосходят покрытия обычного анодирования. Другими положительными отличительными чертами процесса МПО являются его экологичность, и возможность управлять структурой и морфологией покрытий.

Нами исследована возможность формирования МПО-покрытий на сплавах ВТ1-0 и ВТ-6, в анодном и анодно-катодном режимах. Формовочные кривые напряжения представлены на рис.1.

Изучена морфология поверхности покрытий с помощью электронного микроскопа, исследована структура полученных покрытий методом РФА, определены масса и толщина покрытий, изменение линейных размеров и микротвердость.

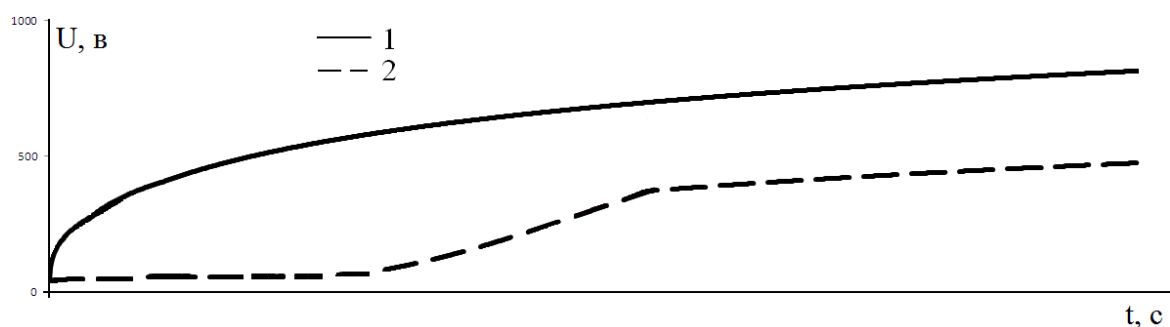


Рис. 1. Формовочная кривая напряжения на сплаве ВТ1-0; 1 – анодный процесс, 2- анодно-катодный процесс

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕМЕЙСТВА  
ЖЕЛЕЗА С ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОМ (ТНР)**

**Анюшин А.В.**

*аспирант*

*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

*avanjushin@yandex.ru*

Кластерные и полиядерные комплексные соединения являются важными классами неорганических соединений. Наличие флуоресцентных, окислительно-восстановительных и других свойств позволяет найти применение подобным соединениям в различных областях прикладной деятельности. Например, создание новых аналитических и диагностических агентов, применение в катализе и др. Так легкое восстановительное десульфурование платиновых комплексов с мостиковыми сульфидными лигандами, а также сульфид-молибденовых кластеров, рассматривается как модель катализаторов гидрообессеривания, а железосерные кластеры исследуются как активные центры железосерных белков.

Однако низкая растворимость полиядерных комплексов в водных средах или их гидрофобность является одной из серьезных проблем для практического применения последних. Это во многом связано с тем, что в большинстве случаев полиядерные комплексы координированы гидрофобными органическими лигандами. Кроме того, известны лишь единичные примеры металл-сульфидных комплексов с водорастворимым модифицируемым лигандом ТНР, полиядерные соединения до настоящего времени не были известны вовсе. Целью работы являлась разработка удобных методов получения исходных кластерных и комплексных полиядерных соединений с ТНР, а также проведение реакций модификации лигандов.

В настоящей работе представлен синтез и структура водорастворимых комплексов  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]\text{Cl}_2$  (1),  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]\text{Cl}_2$  (2),  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2\{(\text{HOCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{OP}(\text{CH}_2\text{OH})_2\}_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]\text{Cl}$  (4) и кластеров  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]$  (5),  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_3\}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (6),  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_6]$  (7),  $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-S})_8\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]\text{Cl}_2$  (8). Общий путь синтеза заключается в последовательном взаимодействии хлоридов соответствующих металлов с ТНР и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Впервые осуществлена модификация лиганда без разрушения полиядерного металл-халькогенидного остова путем ацилирования – соединения (6) и (7). Обнаружена уникальная конденсация ТНР в бидентатный фосфино-фосфинитный лиганд – соединение (3). Соединения изучены методами ИК-спектроскопии, ESI-MS, ЦВА, ЯМР, ЭПР, РСтА, элементным анализом.

Автор благодарит к.х.н. А.В. Вировца, к.х.н. П.А. Абрамова, к.ф.-м.н. Д.А. Майничева, к.ф.-м.н. И.В. Мирзаеву, научного руководителя д.х.н., проф. М.Н. Соколова и зав. лабораторией д.х.н., член-корр. В.П. Федина.

**Исследование кристаллогидратов триуранатов ряда d-элементов M(II), где M(II) – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd**

**Арова Мария Игоревна**

*Аспирант*

*Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского,  
химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: miamine@yandex.ru*

Полиуранаты в силу высокой химической активности сыграли важную роль в геохимических процессах формирования и последующей трансформации урана в различные минеральные образования. Подтверждением этому могут служить минеральные формы полиуранатов состава  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образовавшиеся в условиях, близких к гидротермальным, при взаимодействии катионных форм данных металлов с гидратированными оксидами урана (VI) в природных условиях.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования полиуранатов ряда d-элементов состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd. Изучен функциональный состав соединений, определены их кристаллографические характеристики, оценены состояние и роль  $\text{H}_2\text{O}$  в формировании структуры.

Все соединения исследуемого ряда были синтезированы впервые. Для их получения использовали скупит и раствор нитрата соответствующего металла, синтез проводился в гидротермальных условиях при  $200^\circ\text{C}$ . В этих условиях имеет место растворение скупита и одновременно с этим кристаллизация из раствора новой фазы  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_3\text{O}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Подтверждением фазовой индивидуальности и кристаллографического подобия исследуемых триуранатов являются полученные рентгенометрические данные. Каждая из дифрактограмм содержит весьма близкие по положению и относительной интенсивности максимумы отражения, что позволяет считать все исследуемые триуранаты полными кристаллографическими аналогами. Все дифрактограммы имеют серии отражений от плоскостей с индексами типа  $00\ell$ , что свидетельствует о типично слоистом характере структуры исследуемых триуранатов. Для оценки функционального состава слоев и соединений в целом было проведено ИК-спектроскопическое исследование. Все спектры содержат одинаковое число близких по положению полос поглощения. Наличие характерных полос свидетельствовало о семерной координации уран-кислородного полиэдра, а также сохранении колебательной индивидуальности молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментальным данным по рентгенометрии и ИК-спектроскопии соответствует компоновка структуры исследуемых триуранатов, предполагающая существование слоев вида  $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_4]^{8-}_{2\infty}$ , являющихся носителями избыточного электронного заряда. Объединение таких слоев в кристаллическую решетку может быть осуществлено при участии межслоевых атомов M(II) с включением в их координационное окружение атомов кислорода противоположных слоев и атомов кислорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методом сканирующей калориметрии в сочетании с высокотемпературной рентгенографией проведена оценка состояния воды в структуре соединений. В целом термограммы всех кристаллогидратов аналогичны, при этом они отличаются температурными интервалами дегидратации, которые смещаются в направлении более высоких температур при уменьшении ионных радиусов M(II). Анализ термограмм показал наличие в структуре  $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  двух слабосвязанных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которые удаляются при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$ . Последующее удаление молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к перераспределению валентных усилий, упрочнению оставшихся связей и повышению температуры удаления следующих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс дегидратации завершается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация новой фазы  $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}$ .

**Новый метод синтеза селенидов железа  $A_2Fe_4Se_5$  ( $A = K, Rb, Cs$ )**

**Беликов Владимир Владимирович**

аспирант

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

Vladimir.Belikov@inbox.ru

Открытие в 2010 г. нового сверхпроводника с  $T_c$  выше 30К состава  $K_2Fe_4Se_5$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 3,9092 \text{ \AA}$  и  $c = 14,1353 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) вызвало огромный интерес в научном сообществе [1]. Далее были открыты аналогичные соединения состава  $A_2Fe_4Se_5$  ( $A = Rb, Cs$ ) и  $(Tl,A)_2Fe_4Se_5$  ( $A = K, Rb$ ) (2). Структурные эксперименты показали, что в этих соединениях происходит упорядочение вакансий железа, что приводит к появлению сверхструктуры (параметры ячейки увеличиваются в  $\sqrt{5}$  раз и пространственная группа переходит в  $I4/m$ )

Все известные к настоящему моменту методы синтеза фаз типа  $A_2Fe_4Se_5$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl/K, Tl/Rb$ ) используют чистые щелочные металлы. Данный факт сильно усложняет синтез, так как присутствие щелочного металла делает весь процесс более опасным и трудоёмким. В ходе наших исследований была показана принципиальная возможность синтеза фаз состава  $A_2Fe_4Se_5$  с заменой щелочного металла на его фторид.

В ходе исследований были синтезированы образцы  $K_2Fe_4Se_5$  как по стандартной методике, так и из различных смесей KF и  $FeSe_{0,92}$  с варьируемым соотношением, а также с заменой атомов Fe на атомы Co, Ni и Cu. Исходные порошки металлов, Se, а также прокалённого в инертной атмосфере KF смешивались в сухом боксе в необходимом соотношении. Полученная смесь перетиралась, прессовалась в таблетки ( $m = 0.5 \text{ г}$ ,  $d = 5 \text{ мм}$ ). Таблетки помещались в корундовые тигли, запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и отжигались при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Полученные поликристаллические образцы исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА).

В исследованных образцах были обнаружены фаза, изоструктурная  $K_2Fe_4Se_5$ , полученному по стандартной методике, и примесь  $K_2FeF_4$ . Параметры элементарных ячеек, полученные уточнением структуры методом Ритвельда, для фаз  $K_2Fe_4Se_5$  представлены в таблице:

Состав	(KF) <sub>1,5</sub> FeSe	(KF) <sub>1,25</sub> FeSe	KFeSe	KF(FeSe) <sub>1,25</sub>	KF(FeSe) <sub>1,5</sub>	KF(FeSe) <sub>1,75</sub>	KF(FeSe) <sub>2,5</sub>	KF(FeSe) <sub>3</sub>
a Å	8,7999(1)	8,8073(2)	8,7976(2)	8,7462(3)	8,7398(1)	8,7458(2)	8,7874(2)	8,7234(2)
c Å	14,0652(2)	14,0229(1)	14,0183(2)	14,15(2)	14,1458(1)	14,0967(4)	14,0806(3)	14,1304(1)
R <sub>B</sub>	4,4	1,5	2,3	4,1	0,694	4,2	3,9	1,5

Параметры элементарных ячеек  $K_2Fe_4Se_5$ , полученных в результате уточнения методом Ритвельда, хорошо соотносятся с параметрами  $K_2Fe_4Se_5$  из литературных данных. В целом, по ряду исследованных составов параметр  $a$  уменьшается, а параметр  $c$  увеличивается, что может быть объяснено ослаблением электростатического взаимодействия между слоями FeSe вследствие уменьшения количества ионов K в межслоевом пространстве.

Показано, что возможно замещение атомов Fe на атомы Cu, Ni и Co (до 10 ат.%). В данных фазах при увеличении содержания металла также наблюдалось увеличение параметра  $c$ , и уменьшение параметра  $a$ . Исследуется возможность проведения аналогичного синтеза с использованием RbF и CsF.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант No. 10-03-00681-a).

### Литература

- 1) Guo J., et al., Phys. Rev. B V. 82. P. 180520(R) (2)
- 2) Krzton-Maziopa A., et al., J. Phys.: Condens. Matter V. 23, P. 052203, (2011)



**Инкубирование структур ГА/Тi с подслоем TiO<sub>2</sub> в физиологическом растворе CaCl<sub>2</sub>**

*Бережная Анастасия Юрьевна*

*Аспирант*

*Воронежский государственный университет,*

*Химический факультет, Воронеж, Россия*

*E-mail: [bau\\_xxx@mail.ru](mailto:bau_xxx@mail.ru)*

Немаловажными являются исследования системы гидроксиапатит (ГА)/TiO<sub>2</sub>/Ti в биологических жидкостях, так как необходимо проследить поведение пленки в среде, содержащей ионы физиологического раствора. Необходимо установить межфазные взаимодействия пленки с жидкой средой, имеющей ионы кальция чтобы сделать выводы о возможности присоединения Ca<sup>2+</sup> из раствора к пленке или отдачи этих ионов в раствор.

В качестве метода нанесения TiO<sub>2</sub> и ГА на подложку титана было выбрано высокочастотное магнетронное распыление [1]. В качестве подложек использовали полированную фольгу Ti. Была выбрана структура ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti с толщиной слоя ГА 1 мкм, т.к. при последующем инкубировании на пленке такой толщины можно проследить динамику растворения с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Площадь поверхности образцов составляла 2см<sup>2</sup>. Отжиг в атмосфере аргона был проведен при температуре 950°C в течение 60 минут. Такой выбор режима обусловлен предыдущими исследованиями [2]. Важно проследить поведение пленки гидроксиапатита именно в среде, содержащей ион Ca<sup>2+</sup>, чтобы сделать выводы о взаимодействии ГА (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) с раствором, поэтому для изучения растворимости структуры ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti был выбран 3мМ раствор CaCl<sub>2</sub>. Пробирки с образцами были инкубированы в термостате при 37°C в течение 2, 24 или 96 часов.

РФА образцов, инкубированных в физиологическом растворе CaCl<sub>2</sub>, показал, что по сравнению с образцами без инкубации произошли незначительные изменения: определены титанаты (CaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, CaTiO<sub>3</sub>) и фосфаты (TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) кальция, фазы титана с кислородом (Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O, TiO, TiO<sub>2</sub>). Гидроксиапатит присутствует во всех исследуемых образцах. При инкубации образцов в натрий-калий фосфатном буфере уменьшается количество фаз. На дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные для основных фаз (ГА, Ti, TiO<sub>2</sub>). Также определены фазы: TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как результат межфазного взаимодействия в структуре ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti. Также методом РФА были исследованы инкубированные образцы ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti без предварительной термообработки. Результаты показали более активное разрушение пленки во время инкубирования. При максимальном времени инкубирования (96ч) фаза ГА практически исчезает, что говорит о полном разрушении покрытия.

Авторы выражают благодарность академику РАН Иевлеву В.М. за содействие в проведении данного исследования.

Работа поддержана: грантом РФФИ (09-08-12097-офи-м) и грантом Президента РФ "Поддержке молодых ученых – кандидатов наук" МК 3960.2011.3.

**Литература**

1. Баринов С.М., Белоногов Е.К., Иевлев В.М., Костюченко А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Смирнов В.В., Фадеева И.В.. Синтез компактных нанокристаллических пленок гидроксиапатита // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 412. № 3. С. 347-350.
2. Бережная А.Ю., Миттова В.О., Костюченко А.В., Миттова И.Я. Твердофазное взаимодействие в гетероструктурах гидроксиапатит/титан при высокотемпературном отжиге на воздухе и в аргоне // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. №11. С. 1348-1351.



**Способ хроматографического выделения и очистки неодима с использованием смол разной степени сшивки**

**Буньков Г.М., Кириллов Е.В., Рычков В.Н.**

*аспирант, инженер, директор института д.х.н.*

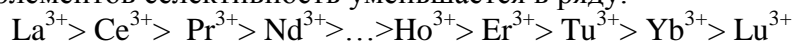
*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина  
Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: mr47@mail.ru*

Неодим один из наиболее широко применяемых металлов из лантаноидов. Основными сферами его применения являются легирование специальных конструкционных сплавов и сталей и производство мощных постоянных магнитов (неодим-иттрий-кобальт, неодим-железо-бор). Для данного производства необходимы высокочистые материалы, в частности неодим с чистотой 99,9%.

Основным технологическим источником поступления неодима являются азотнокислые растворы сепарационных заводов. Чистота неодима в таких растворах колеблется от 70 до 95%. Классическим методом дальнейшей очистки неодима от примесей является ионообменная хроматография с использованием сильнокислотных катионитов[1].

Как известно[2], сильнокислотные катиониты предпочтительно поглощают ионы с малой величиной радиуса. Действие Доннановского потенциала на такие ионы максимальна. Очевидно, что избирательность действия сильнокислотного катионита возрастает при уменьшении размера его пор. Если размер пор ионита достаточно велик для того, что бы могли сорбироваться гидратированные ионы, последовательность изменения селективности в ряду ионов определяется именно их размерами. Для редкоземельных элементов селективность уменьшается в ряду:



поскольку величина радиуса гидратированных ионов РЗЭ в этом ряду увеличивается (хотя радиус ионов в том же ряду убывает).

В данной работе на хроматографическое выделение неодима чистотой 95% из азотнокислого раствора смеси РЗЭ, изучалось влияние степени сшивки сильнокислотных катионитов (от 4 до 20% содержания ДВБ), концентрации элюирующего раствора ЭДТА (от 0,0075М до 0,03М), рН элюирующего раствора (от 3,50 до 8,70), соотношения замедляющих ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Подбором разделительных колонок заполненных сильнокислотным катионитом с разной степенью сшивки удалось получить раствор нитрата неодима чистотой до 99,99%, при этом извлечение неодима в чистый продукт составило 80%, а для неодима с чистотой 99,9%, извлечение достигло 95%.

### **Литература**

- 1 Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*. 1991.
- 2 Лебедев К.Б. *Иониты в цветной металлургии*. М.: *Металлургия*. 1975.

**Исследование механизма ингибирования накипеобразования методом ИК спектроскопии**

**Воробьев Артём Дмитриевич**

*Аспирант*

*Белорусский государственный технологический университет  
факультет химической технологии и техники, Минск, Беларусь*

*E-mail: tommy.vrb@gmail.com*

В настоящее время для предотвращения образования отложений накипи в промышленных водооборотных циклах применяются реагенты, содержащие, как правило, фосфорорганические соединения либо органические поликислоты. Механизм действия фосфорорганических соединений на процессы образования и роста осадков накипи известен достаточно хорошо – фосфонаты образуют комплексы с ионами жесткости, присутствующими в оборотной воде; встраиваются в кристаллы образующихся карбонатных осадков, расклинивая их и нарушая, таким образом, их правильную кристаллическую структуру, что снижает скорость роста отложений и их адгезию к металлическим стенкам трубопроводов и теплообменного оборудования [1,2]. Вопросы, касающиеся механизма действия органических поликислот, несмотря на многочисленные исследования, проводимые в этой области, до сих пор остаются малоизученными. Большинство исследователей полагает, что органические поликислоты, попадая в оборотную воду, адсорбируются на поверхности кристаллов карбонатов кальция, образуя, таким образом, адсорбционный слой, предотвращающий дальнейший рост и агрегацию кристаллических структур [3]. Для более достоверного исследования механизма влияния поликислот на рост и развитие кристаллов карбонатов мы предприняли попытку использования, кроме общепринятых адсорбционных методов, метод ИК-спектроскопии.

ИК спектры сняты на инфракрасном Фурье спектрометре «Protégé 460» в КВг. Разделение спектрального профиля на индивидуальные полосы (Фурье-деконволюция) и математическое разложение спектральных кривых на лоренцевы компоненты проводили с помощью программного обеспечения OMNIC и Origin 7,5.

Полученные результаты показали, что осадок, сформировавшийся в присутствии ПАК, содержит значительное число структурных дефектов, свидетельствующих о наличии искажающего эффекта ингибитора на кристаллическую решетку карбоната. Показано также изменение количества образующихся моно- и бидентатных комплексов поликислоты, что подтверждает адсорбцию молекул ПАК вследствие электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп с активными катионными центрами  $Ca^{2+}$ , расположенными на поверхности кристаллов карбонатов. Кроме того, в спектрах карбонатных осадков появляются полосы, характерные для органических карбонатов. Наличие этих полос свидетельствует в пользу того, что полимерные ингибиторы входят в состав полученных минеральных осадков.

Таким образом, полимерные органические кислоты встраиваются в структуру карбонатных осадков, адсорбируются на поверхности кристаллов, формируя плотный адсорбционный слой, что обеспечивает эффективное ингибирование образования накипи в водооборотных системах.

### **Литература**

1. Cowan, J.C. Weintritt, D.J. Water-formed scale deposits. Houston, Texas, 1976.
2. Guo, J., Severtson, S.J. Inhibition of calcium carbonate nucleation with aminophosphonates at high temperature, pH and ionic strength // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004, – №43, – P. 5411-5417
3. Geffroy, J. Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on Calcite // Colloids and Surfaces. – 2000. – № 162. – P. 107-121

**Влияние галлия на электрофизические и сенсорные свойства  
нанокристаллического ZnO**

**Воробьева Н.А.**

*Аспирант*

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

*E-mail: natali.vorobyeva@gmail.com*

Оксид цинка является перспективным функциональным широкозонным полупроводником, обладающим уникальными оптическими и электрическими свойствами. Материалы на основе оксида цинка находят широкое применение как оптоэлектронные преобразователи и прозрачные электроды. Особый интерес представляет возможность применения оксида цинка для создания высокочувствительных и селективных газовых сенсоров резистивного типа. Введение галлия позволяет повысить электропроводность материала и изменить свойства поверхности, определяющие селективность чувствительного материала.

В настоящей работе проведено систематическое исследование нанокристаллического оксида цинка, допированного галлием. Методом химического осаждения из водных растворов с последующим отжигом при 250°C синтезирован нанокристаллический оксид цинка с содержанием галлия  $0 \div 9.5$  ат. %  $[Ga]/([Ga]+[Zn])$ , размерами кристаллитов  $6 \div 11$  нм и величиной удельной площади поверхности  $40 \div 90$  м<sup>2</sup>/г. Увеличение концентрации галлия приводит к уменьшению размеров кристаллитов, увеличению площади удельной поверхности, увеличению доли слабых и средних по силе поверхностных кислотных центров.

Исследование электрофизических и сенсорных свойств материалов проводили *in situ* методом измерения электропроводности толстых плёнок на постоянном токе в автоматизированной проточной ячейке, при постоянном потоке газа 100 мл/мин.

Проводимость допированных галлием образцов заметно выше проводимости ZnO. Однако зависимость проводимости ZnO(Ga) от содержания галлия является немонотонной.

Сенсорные отклики по отношению к H<sub>2</sub>S и NO<sub>2</sub> типичны для полупроводника *n*-типа. В присутствии сероводорода (газ-восстановитель) сопротивление материала уменьшается. Температурная зависимость сенсорного сигнала в диапазоне 100-450°C имеет максимум при 250-300°C. Увеличение содержания галлия приводит к уменьшению сенсорного сигнала по отношению к H<sub>2</sub>S. Этот эффект можно объяснить ростом льюисовской кислотности поверхности ZnO(Ga) при увеличении содержания галлия, что вызывает сложность гетеролитического разрыва связи H – S молекулы сероводорода.

В присутствии диоксида азота в воздухе сопротивление увеличивается. Наибольший сенсорный сигнал для всех образцов наблюдается при 250°C. Зависимость сенсорного сигнала от содержания галлия имеет немонотонный характер. Увеличение содержания галлия от 0 до 1.2 ат. %  $[Ga]/([Ga]+[Zn])$  приводит к росту сенсорного сигнала. Это связано с увеличением концентрации электронов, которые могут быть захвачены молекулой диоксида азота в процессе адсорбции на поверхности нанокристаллического материала. Дальнейшее уменьшение сенсорного сигнала при более высоких концентрациях галлия связано с изменением сопротивления образца на воздухе: наибольшие сенсорные сигналы характерны для образцов с наименьшим сопротивлением на воздухе, что подтверждает роль электронного фактора в сенсорной чувствительности.

**Исследование взаимодействия ампициллина с катионами редкоземельных элементов**

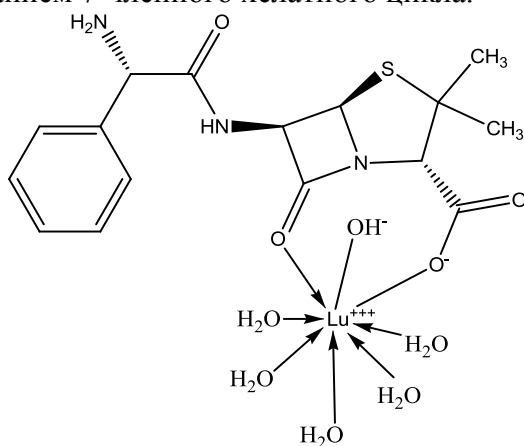
*Голубева М.В., Якубович Ю.Я.*

*Аспирант*

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

*E-mail: manyashka.87@mail.ru*

В данной работе исследовано взаимодействие анионов ампициллина с трехвалентными катионами всего ряда редкоземельных элементов, за исключением радиоактивного прометия, определен состав и устойчивость комплексов, выявлены закономерности влияния «лантаноидного сжатия». Исследование взаимодействия  $\text{Ln}^{3+}$  с антибиотиками было проведено рН-метрическим методом. Присутствие  $\text{Ln}^{3+}$  в растворе во всех случаях смещает кривую титрования антибиотика в слабокислую область, что обусловлено образованием комплексов. Математическая обработка усредненных рН-метрических кривых в области рН 5–8 была проведена с использованием специализированной программы расчета химических равновесий New DALSFЕK (КСМ Soft, 2000). Были проанализированы различные модели равновесий в исследованных системах. Во всех случаях наибольшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых титрования и минимальные значения сумм квадратов отклонений  $\text{SS}$  обеспечивает модель, предусматривающая образование только комплексов  $\text{Ln}(\text{OH})\text{Amp}^+$ . Получены значения констант образования комплексов  $\text{Ln}(\text{OH})\text{Amp}^+$ . Они близки к константам образования соответствующих комплексов дипептидов, что соответствует аналогии в структуре и свойствах этих веществ. Таким образом, в отношении ионов РЗЭ анионы ампициллина проявляют довольно слабые лигандные свойства. Зависимость  $\lg\beta(\text{Ln}(\text{OH})\text{Amp})$  от обратного радиуса иона  $\text{Ln}^{3+}$ , иллюстрирующая эффект лантаноидного сжатия возрастает в ряду этих элементов и имеет нелинейный характер без экстремумов. Проведено компьютерное моделирование структуры комплекса  $\text{Lu}(\text{OH})\text{Amp}^+$  полуэмпирическим квантовохимическим методом РМб. По результатам экспериментальных исследований и компьютерного моделирования можно сделать вывод, что в растворе существуют смешаннолигандные комплексы  $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\text{Amp}^+$ , в которых анион  $\text{Amp}^-$  бидентатно координирован с образованием 7-членного хелатного цикла.



Исследование таких комплексов может служить основой для разработки новых высокочувствительных люминесцентных методик определения лекарственных веществ в различных объектах и создания новых лекарственных препаратов.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», проект НК 595П-6.*

**Синтез порошкообразного цеолита типа MOR**

*Горишнова К.К., Травкина О.С.*

*Аспирант*

**Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Уфа, Россия**

**E-mail: kutepoff@inbox.ru**

Особенности химического состава и структуры кристаллической решетки цеолитов типа MOR придают им высокую термостойкость, специфические адсорбционные и каталитические свойства, отличные от низкокремнистых цеолитов и делают их перспективными для практического применения в качестве компонентов высокоэффективных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, а также адсорбентов в процессах осушки кислых газовых сред.

Свойства морденита определяются температурой кристаллизации, составом реакционной смеси, способом её приготовления и природой сырья.

Поскольку цеолиты морденит содержат от 70 до 85% мас. оксида кремния в своем составе, выбор кремнийсодержащего сырья является одним из основных факторов, который необходимо принимать во внимание при разработке способа их получения. Обычно для синтеза морденита используют раствор силиката натрия или белую сажу.

В реакционной смеси состава  $2.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 300\text{H}_2\text{O}$ , содержащей белую сажу, водные растворы силиката и алюмината натрия, были изучены кинетические закономерности кристаллизации при перемешивании и температурах 125-160 °С. Изменение фазового состава образцов в зависимости от длительности кристаллизации характеризует кинетику превращения реакционной смеси в цеолит.

Для образования цеолитов морденит высокой фазовой чистоты при температуре 135°С необходимо около 40 часов. При повышении температуры до 160°С для достижения той же степени кристалличности достаточно 7 часов.

Полученные данные по изучению физико-химических свойств продуктов кристаллизации при различных температурах и времени кристаллизации свидетельствуют, о том, что момент, в который скорость кристаллизации падает до нуля ( $\approx 100\%$  степень кристалличности), соответствует достижению продуктом кристаллизации максимальной адсорбционной емкости по парам  $\text{H}_2\text{O}$ .

Видно, что в изученном интервале температур полученные цеолиты по своим физико-химическим свойствам не отличаются от цеолитов, синтезированных с использованием белой сажи при 160 °С.

Таким образом, нами проведен синтез порошкообразного морденита. Он заключается в кристаллизации реакционной смеси состава:  $2.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 300\text{H}_2\text{O}$ , полученной смешением белой сажи и водных растворов силиката и алюмината натрия, при 160-170°С в течение 6-7 часов, отмывки полученного продукта и его сушки.

**Новые витлокитоподобные фосфаты с антисегнетоэлектрическими свойствами**

*Дейнеко Д.В.*

*Аспирант*

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

*экономический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: reticformacia@mail.ru*

подавляющее число соединений в структурном типе витлокита имеют полярное кристаллическое строение и служат основой для кристаллохимического конструирования веществ с сегнетоэлектрическими свойствами [1,2]. Примеры витлокитоподобных соединений centrosymmetric строения не столь многочисленны, а группа витлокитов-антисегнетоэлектриков (АСЭ) представлена единственным стронциевым соединением  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$  [3] и группой замещенных фосфатов кальция  $\text{Ca}_8\text{MeR}(\text{PO}_4)_7$ , где  $\text{R}=\text{PЗЭ}$ , а  $\text{Me} = \text{Mg, Zn, Cd}$  [4]. Считалось, что кристаллохимическую устойчивость всем этим соединениям придают наиболее мелкие катионы, занимающие в структуре витлокита октаэдрическую позицию М4.

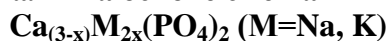
Семейство витлокитоподобных соединений centrosymmetric строения удалось существенно расширить путем синтеза новых фосфатов с крупными атомами свинца, распределенными по позициям М1-М3. Принадлежность новых соединений  $\text{Ca}_8\text{PbR}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R} = \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) к структурному типу витлокита установлена методом РФА, а centrosymmetricность структуры показана путем изучения эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Путем температурных измерений электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь обнаружены превращения между двумя centrosymmetricными фазами и установлена их АСЭ природа.

Рентгенограммы полученных твердых растворов индцированы в гексагональной сингонии. При температурах выше комнатной обнаружены АСЭ превращения, связанные с переходами между двумя неполярными фазами, для которых эффект ГВГ не наблюдается. Напротив, в твердых растворах, не содержащих свинца ( $x = 0$ ) [4], эффект ГВГ присутствует в низкотемпературной фазе, но отсутствует в высокотемпературной, что указывает на сегнетоэлектрический фазовый переход. При  $x > 0$ , на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в области 550–600 °С присутствуют характерные максимумы, детектируемые в широком диапазоне частот. Температура максимума  $\epsilon$  не зависит от частоты измерительного поля. Такое поведение  $\epsilon(T)$ , учитывая отсутствие эффекта ГВГ, позволяет связать его с АСЭ фазовым переходом.

### **Литература**

1. B.I.Lazoryak, S.Yu.Stefanovich, D.V.Deineko. Actual problems of materials science of whitlockite-like phosphates and vanadates possessing nonlinear optical and luminescent properties. In: Trends in oxide materials – functions and structure between glasses and crystals. Proceedings of the 1-st International meeting// Ed. V.N. Sigaev, S.V. Lotarev. Mendeleev Univ. of Chem. Techn. of Russia. Moscow 2011. P.76-86.
2. Д.В. Дейнеко, С.Ю. Стефанович, Б.И. Лазорак. Сегнетоэлектрические витлокитоподобные фосфаты, содержащие свинец. 14 Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону. 2011 г Труды симпозиума. Том. I. С.124-126.
3. S.Yu.Stefanovich, A.A.Belik, M.Azuma, M.Takano, O.V.Baryshnikova, V.A.Morozov, B.I.Lazoryak, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. Antiferroelectric Phase Transition in  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ . Phys.Rev.B. 2004-1(I). V.70, n.17, 172103.
4. А.В.Тетерский, С.Ю.Стефанович, Б.И.Лазорак, Д.А.Русаков. Витлокитоподобные твердые растворы  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $x=1$  и  $1.5$ ;  $\text{M}=\text{Mg, Zn, Cd}$ ;  $\text{R} = \text{PЗЭ, Y}$ ) с антисегнетоэлектрическими свойствами. ЖНХ. 2007. Т.52, №3, с.357-363.

Биоматериалы на основе смешанных фосфатов



Евдокимов П.В.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>, Гаршев А.В.<sup>1</sup>, Мерзлов Д.А.<sup>2</sup>, Галицкий В.А.<sup>1</sup>,  
Чурагулов Б. Р.<sup>2</sup>

аспирант 1 з/о

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

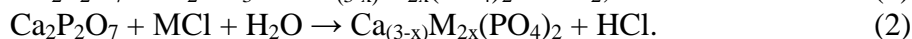
<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Разработка биоматериалов, на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани, является одним из важных направлений современного неорганического материаловедения. В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью. Синтетический гидроксипатит кальция ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – ГАП), является одним из основных компонентов современных биоматериалов из-за своего структурного сходства с минеральной составляющей костной ткани, однако такие материалы имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции *in vivo*, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях.

Одним из известных способов повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов является переход к химическому модифицированию ГАП. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фосфаты кальция, в частности, трикальциевый фосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ). Целью настоящей работы является получение материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГАП и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и щелочных металлов общей формулой  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $x=0\div 1$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ) со структурой  $\beta$ -ТКФ ( $x<0.15$ ),  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> и CaKPO<sub>4</sub> ( $x=1$ ). Стратегия повышения резорбируемости, принятая в работе, основана на уменьшения энергии решетки вследствие замены катиона  $\text{Ca}^{2+}$  на крупный однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа  $\beta$ -ТКФ  $\rightarrow$   $\beta$ -CaMPO<sub>4</sub>. В работе поставлены и решены следующие задачи: 1. Уточнение фазовых диаграмм систем  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaMPO<sub>4</sub>; 2. Оценка условий синтеза двойных фосфатов кальция и натрия  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  с максимальным содержанием высокотемпературных фаз; 3. Получение керамических материалов на основе  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $x=0\div 1$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ).

Среди возможного ряда прекурсоров – солей щелочных металлов (карбонаты, сульфаты, нитраты, хлориды), выбраны карбонаты и хлориды для синтеза двойных фосфатов с помощью следующих твердофазных реакций:



Реакция (1) протекает в диапазоне 600-800°C, а реакция (2) в диапазоне 700-1000°C. Показано, что по мере замещения растворимость (резорбируемость) фаз в модельных средах возрастает, и фаза ренанита более растворима, чем  $\beta$ -ТКФ.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазового анализа, высокотемпературного рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термогравиметрии, дифференциального термического анализа, дилатометрии, ИК-спектроскопии, ионометрии растворов.

**Смешанноамидные координационные соединения никотината цинка**

**Ибрагимова М.Р., Хасанов Ш.Б.**

*Преподаватель*

*Ургенчский государственный университет имени Аль-Хорезми,  
факультет естественных наук и географии, Ургенч, Узбекистан*

*E-mail: [mavluda82@inbox.uz](mailto:mavluda82@inbox.uz), [shadlik@mail.ru](mailto:shadlik@mail.ru)*

В настоящее время возрос интерес к хелатным соединениям биогенных элементов с органическими лигандами, проявляющими разные виды биологической активности. Особый интерес из таких комплексов представляют смешаннолигандные соединения металлов с витаминами и амидами, которые представляют собой новый класс биологически активных соединений [1].

Для синтеза никотината цинка использовали  $ZnSO_4$ , а также NaOH и никотиновую кислоту, марки «ч.д.а.» и «х.ч.». Синтез проводили согласно [2]. Ацетамид ( $CH_3CONH_2$ ) (АА), карбамид ( $CO(NH_2)_2$ ) (К), тиокарбамид ( $CS(NH_2)_2$ ) (ТК), нитрокарбамид (НТК), никотинамид ( $NC_5H_4CONH_2$ ) (АНК) и никотиновую кислоту ( $NC_5H_4COOH$ ) (НК) марки «чда» использовали в качестве лигандов.

Синтез смешанноамидных координационных соединений никотината цинка ( $Zn(HK-N)_2$ ) с ацетамидом (АА), карбамидом (К), тиокарбамидом (ТК) и никотинамидом (АНК) проводили механохимическим способом. Никотинат цинка (II): $L_1:L_2$ , взятые в мольном соотношении 1:2:2 при комнатной температуре интенсивно растирались в агатовой ступке в течение 3 часов. Выход составляет 97-99% при чистоте продукта 99%.

Количество металлов в синтезированных соединениях определяли согласно [3]. Азот определялся по микрометоду Дюма [4], углерод, водород и сера сжиганием в токе кислорода. Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антикатодом [5]. Координационные центры лигандов, способ координации никотиновой кислоты, связь молекул воды и центрального атома определяли методом ИК-спектроскопии, на основании изменения частот валентных и деформационных колебаний функциональных групп [6]. Методами дифференциального термического анализа изучено термическое поведение смешаннолигандных координационных соединений никотината цинка, на основании убыли массы, термоэффектов и литературных данных идентифицированы продукты термоллиза.

Как известно, цинк считается важнейшим микроэлементом в организме многих растений, никотиновая кислота и ее амид являются витаминами. Исходя из этих данных, нами изучена биологическая активность синтезированных соединений. По результатам проведенных исследований найден стимулятор роста хлопчатника и пшеницы  $ZnHTK$ .

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кебец Н.М. Синтез смешаннолигандных комплексов металлов с витаминами и аминокислотами и изучение их биологических свойств на животных: Автореф. дис. ...док. биол. наук. –М.: 2006.- 35 с.
2. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. –Т.: 2006.- 22 с.
3. Пришибл П. Комплексоны в химическом анализе. М.:МГУ, 1976.-72 с.
4. Климова В. А. Основы микрометода анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – 19 с.
5. Ковба П. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. – 232 с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991.- 536 с.



**Нанокompозиты Pt/SnO<sub>2</sub>/УНТ: синтез и исследование состава, структуры и каталитических свойств.**

**Иваньшина О.Ю.**

*Аспирант*

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

*E-mail: olya220306@rambler.ru*

В настоящее время ведётся много работ по получению катализаторов на основе платины с высокой активностью и устойчивостью к отравлению каталитическими ядами. Одно из направлений исследований включает нанесение платины на углеродные носители (MO<sub>2</sub>/C, где M=Sn, Ti, Ce, Mn и др.). Однако, несмотря на большое количество публикаций в этой области, влияние состава и структуры материалов Pt/MO<sub>2</sub>/C на каталитическую активность пока недостаточно изучено.

Целью работы является получение композитов Pt/SnO<sub>2</sub>/УНТ (УНТ – углеродные нанотрубки) заданного состава и структуры, а также исследование синтезированных материалов в качестве электрокатализаторов.

В настоящей работе углеродные носители SnO<sub>2</sub>/УНТ были синтезированы методом пропитки УНТ в растворе SnCl<sub>4</sub> в CCl<sub>4</sub> с последующим гидролизом SnCl<sub>4</sub> в 3·H<sub>2</sub>O. Гидратное состояние оксида изменялось отжигом в атмосфере N<sub>2</sub>. Платину наносили на УНТ или SnO<sub>2</sub>/УНТ по методике, описанной в работе [1]: восстановлением PtCl<sub>6</sub> боргидридом натрия (NaBH<sub>4</sub>). Для увеличения гидрофильности УНТ, а также для координирования ионов платины в ряде случаев был использован пивинилпирролидон (ПВП) - азотсодержащий полимер.

Состав и структура полученных образцов исследовались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), ИС-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), термогравиметрического анализа (ТГА), сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Электрохимические свойства катализаторов в реакции окисления метанола исследовались методом циклической вольтамперометрии.

На основании проведённых исследований было показано, что возможно контролировать содержание диоксида олова в SnO<sub>2</sub>/УНТ в пределах 15-30 масс. % (ТГА).

В результате были получены образцы с атомным соотношением Pt/Sn в диапазоне 1:1. Результаты определения объёмного состава композитов Pt/SnO<sub>2</sub>/УНТ, полученные методами ИСП-МС, ЛРСА и РФЛА, хорошо согласуются между собой.

Средний размер частиц платины в образцах по данным ПЭМ и РФА составлял 3-6 нм. Наличие ПВП при синтезе композитов приводит к уменьшению среднего размера частиц платины от 5-6 до 3-4 нм.

Методом РФЭС было показано, что компоненты однородно распределены по поверхности образца на уровне исследования методом РФЭС (область усреднения состава соответствует площади 300мкм×700мкм).

Композиты Pt/SnO<sub>2</sub>/УНТ превосходят по каталитической активности в реакции окисления метанола образцы Pt/УНТ и коммерческий катализатор Е-ТЕК Pt/C при одинаковом содержании Pt. При этом отжиг не влияет на активность Pt/SnO<sub>2</sub>/УНТ.

1. Иваньшина О.Ю., Тамм М.Е., Герасимова Е.В., Кочугаева М.П., Кирикова М.Н., Яковилев С.В., Яшина Л.В. Синтез и электрокаталитическая активность композитов платины/углеродные нанотрубки. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 6.

Нанокристаллические ферриты  $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ : катионное строение и сенсорные свойства

Казин А.П.

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия  
alexeykazin@yandex.ru

Применение ферритов в современном мире связано в первую очередь с их магнитными свойствами. В последние годы изучаются возможности применения ферритов в газовых сенсорах резистивного типа, в качестве чувствительного слоя.

В этой работе исследуется влияние состава (а также параметров микроструктуры, катионного распределения etc.)  $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ , где  $(-0.10 < x < 0.5)$ , полученных методом пиролиза аэрозоля, на их сенсорные свойства.

Образцы изучались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Были исследованы сенсорные свойства ферритов по отношению к газам методом измерения электропроводности *in situ*, в температурном интервале измерений 50-400 °С по отношению к  $NH_3$  19 ppm.

В ходе работы синтезированы нанокристаллические порошки ферритов  $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ , размерами кристаллитов фазы со структурой шпинели 17-20 нм и величиной удельной поверхности до  $\sim 5$  м<sup>2</sup>/г. Обнаружено, что повышение доли железа в составе приводит к увеличению сенсорной чувствительности при детектировании  $NH_3$  (Рис.1). Это связано с изменением количества и природы кислотных центров на поверхности (Рис. 2).

Получен материал, который может быть использован для создания полупроводникового газового сенсора для детектирования аммиака на уровне концентрации ниже ПДК рабочей зоны.

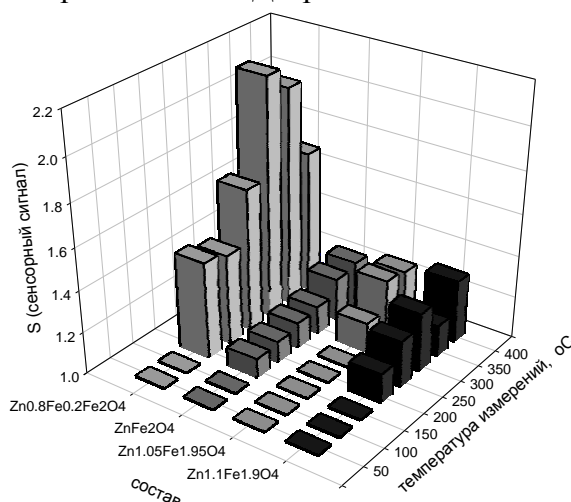


Рис. 1. Сенсорный сигнал ферритов  $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$  при детектировании  $NH_3$  19 ppm в воздухе.

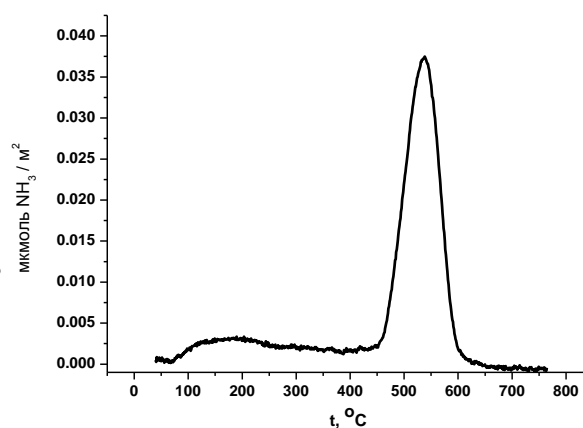


Рис. 2. Профиль десорбции аммиака с поверхности  $ZnFe_2O_4$ .

**Исследование фазового состава горных пород и отоженных базальтовых стекол с учетом содержания аморфной фазы методом количественного рентгенофазового анализа**

**Карташов А. А.**

*Аспирант*

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

*E-mail: [artemkarta6ov@rambler.ru](mailto:artemkarta6ov@rambler.ru)*

В качестве сырья для получения стеклянных волокон применяют изверженные горные породы основного состава, которые обычно называют "базальты". Традиционным критерием при выборе месторождения является модуль кислотности, определяемый на основе химического состава[1]. Однако химический (оксидный) состав не определяет свойства волокон полностью. Более точно прогнозировать свойства может позволить фазовый состав.

Целью данной работы являлась разработка методики количественного фазового анализа горных пород и отоженных базальтовых стекол на их основе с учетом доли аморфной фазы, а также проведение с ее помощью анализа фазового состава сырья разных месторождений.

Фазовый состав базальтов чрезвычайно сложен и во многих случаях содержит 6 и более фаз. Для определения содержания рентгеноаморфной составляющей применяли метод внутреннего стандарта[2]. В качестве внутреннего стандарта было выбран гроссит ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )[3]. Гроссит синтезировали твердофазным методом из оксидов соответствующих элементов марки «ч.д.а.» путем трехстадийного отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Стандарт смешивали с образцом из расчета 25 масс. % внутреннего стандарта к 75 масс. % образца. Оптимальное соотношение подобрано эмпирически из условия сопоставимости интенсивностей пиков фаз образца и стандарта. Количественный и качественный анализ полученных рентгенограмм проводили при помощи программного обеспечения. Конечный результат выдается после статистической обработки результатов расчета и пересчета полученных результатов с учетом содержания аморфной фазы и вычитания стандарта.

С помощью разработанной методики исследованы 22 образца отоженных при  $1000^\circ\text{C}$  базальтовых стекол. Для 20 образцов содержание аморфной фазы составляет от 20 до 36 масс. %. Для 21 образца горных пород проведен количественный РФА без учета аморфной составляющей. Определен количественный фазовый состав каждого образца. Собран большой массив фазовой структурной информации для изучения базальтового сырья различных месторождений. Установлено, что в процессе стекловарения и последующего отжига происходит разрушение слоистых и ленточных алюмосиликатов, содержащих гидроксильные группы. При отжиге базальтового стекла кристаллизуются каркасные и цепочечные алюмосиликаты, гематит и кварц. Также часто встречаются островные алюмосиликаты и шпинели.

### **Список литературы**

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика. 2002. 412 с.
2. Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2008, 741p.
3. Boyko E. R., Wisnyi L. G.// Acta Crystallographica, 1958, V. 11, P. 444.

**Пенообразование в процессе переработки некондиционного фосфатного сырья в  
монокальцийфосфат по рециркуляционной схеме**

**Киселев Владимир Геннадьевич**

*Аспирант*

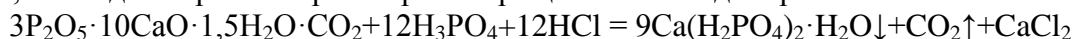
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
функциональных материалов и неорганических продуктов, Москва, Россия*

*e-mail: kiselev@mosdirector.ru*

Начальной стадией производства минеральных фосфорсодержащих удобрений является его кислотное разложение, сопровождающееся образованием экстракционной фосфорной кислоты. Развивающаяся тенденция истощения запасов высококачественных фосфорсодержащих руд требует вовлечения в переработку альтернативных источников сырья – бедных фосфоритов и разработки технологии получения из них кондиционных продуктов. Несмотря на доступность, распространенность и низкую стоимость бедных фосфоритов, недостатки, присущие им (низкое содержание целевого компонента, большое количество примесей, высокая степень карбонизации) не позволяют перерабатывать их в ЭФК по традиционным технологиям, и делают нерентабельным их обогащение с целью дальнейшей переработки в минеральные удобрения.

Например, кислотная переработка фосфатного сырья Полпинского месторождения (ФСМ) сопровождается обильным пенообразованием за счет интенсивного выделения  $\text{CO}_2$ , что требует изменения технологии или увеличения объема реактора. Существующие способы подавления пены заключаются в удалении карбонатов путем обжига и выщелачивания. Проведение стадии разложения фосфатного сырья в недостатке разлагающего агента или в твердофазном режиме в форреакторе (отношение фосфорит:оборотный раствор составляет 1:1,5, время взаимодействия 3 мин. при температуре  $40^0\text{ C}$ ) позволяет свести к минимуму пенообразование в основном реакторе.

Полученные экспериментальные данные показывают возможность осуществления метода прямой переработки бедного сырья в монокальцийфосфат (МКФ) в условиях жидкофазного процесса с рециклом (ЖПР) [1], в котором маточный раствор, содержащий сильный кислотный анион  $\text{Cl}^-$  и в пределах растворимости  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , после отделения продукта (МКФ), смешивается с фосфорной кислотой, вводимой в процесс, и в виде оборотного раствора возвращается на стадию разложения.



Регенерация соляной кислоты в кальцийсодержащем соляно-фосфорнокислотном растворе протекает по уравнению:  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + (n-1)\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow \text{HCl} + n\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

С помощью метода планирования эксперимента и оптимизации по двум обобщенным критериям: утопической точке и методу Гермейера определены оптимальные условия разложения фосфатного сырья:  $40^0\text{ C}$ , 20 минут (в том числе форстадия) и норма фосфорной кислоты 110%.

Согласно технологии ЖПР из ФСМ с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  15,3% в лабораторных условиях получен МКФ с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  39,1%. Полученные данные хорошо согласуются с результатами графического анализа и материальных расчетов [1]. Рассматриваемый метод позволяет вовлекать в переработку низкосортные фосфатные руды, при этом показатели протекания процесса приближаются к процессу прямого разложения фосфата соляной кислотой.

### **Литература**

1. Киселев В. Г. и др. Особенности кислотной переработки фосфатного сырья Полпинского месторождения // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. Т. XXV, № 8, С. 65-69.

Работа выполнена под руководством проф. И.А. Петропавловского и доц. И.А. Почиталкиной при поддержке Минобрнауки (в рамках НИР: Изучение научных основ технологических процессов переработки бедного и некондиционного фосфатного сырья на фосфорсодержащие продукты (И120118144828).

**Фазовые равновесия в системе Al-Ni-Zr при 1123К**

**Кондратьев Д.М.**

*Аспирант второго года обучения*

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

*химический факультет, кафедра общей химии Москва, Россия*

*kondor24@inbox.ru*

Объёмные металлические стёкла обладают комплексом уникальных магнитных, электрических, механических, сверхпроводящих и других свойств. В тройной металлической системе Al-Ni-Zr возможно образование подобных соединений при концентрации Zr более 50 ат. %. Однако, для более полного определения концентрационных пределов областей диаграммы, в которых возможно получение объёмных аморфных сплавов с оптимальными составами, в первую очередь, необходимы данные о строении равновесной диаграммы состояния системы Al-Ni-Zr. Для определения фазовых равновесий в данной системе при температуре 1123К было приготовлено 22 сплава. Образцы сплавов массой 7 г получали методом высокотемпературного синтеза в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с пятикратным переплавом.

Полученные слитки металлов раскалывали на части, заворачивали в никелевую фольгу и подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воду. Гомогенизация проводилась при температуре 1123 К в течение 1000 часов. Точность поддержания температуры составляет  $\pm 1^\circ$ . Давление остаточных газов не превышало  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO EVO-50 XVP (Karl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 15 кV, энергодисперсионного микроанализа с использованием детектора INCA energy 450 (Oxford Instruments), рентгенофазового анализа (STOE STADI P, Cu  $K_{\alpha 1}$  Ge (111) – монохроматор).

Установлено существование трехфазных равновесий  $ZrNi + \tau_1 + \tau_2$ ,  $Zr_7Ni_{10} + ZrNi + \tau_2$ ,  $Zr_7Ni_{10} + Zr_2Ni_7 + \tau_2$ ,  $Zr_7Ni_{10} + Zr_8Ni_{21} + Zr_2Ni_7$ ,  $\tau_2 + NiAl + Zr_2Ni_7$ ,  $NiAl + Ni_3Al + Zr_2Ni_7$ ,  $ZrNi_5 + Ni_3Al + Ni$ ,  $ZrNi + \tau_7 + \tau_1$ . Твёрдый раствор на основе Ni растворяет до 12 ат.% Al. Область гомогенности фазы на основе  $Ni_3Al$  составляет от 21 до 26 ат. % Al при растворимости в ней циркония до 4 ат. % Zr. Установлено, что фаза  $Zr_2Ni_7$ , обладает областью гомогенности от 0 до 13 ат.% Al, и располагается практически параллельно стороне Al-Ni, а фаза  $Zr_8Ni_{21}$  растворяет до 3 ат.% Al. И, следовательно, должно существовать трёхфазное равновесие  $Zr_8Ni_{21} + Zr_2Ni_7 + ZrNi_3$ . Тройная фаза  $\tau_4$  состава  $Zr_6NiAl_2$  находится в равновесии с фазами  $Zr_3Al_2$ ,  $Zr_2Al$ ,  $Zr_3Al$ ,  $\alpha$ -Zr,  $Zr_2Ni$ ,  $\tau_7$  и  $\tau_1$ .

В результате проведённых исследований построен фрагмент изотермического сечения диаграммы состояния Al-Ni-Zr при 1123К в области составов 50 – 100 ат.% Zr и содержания алюминия до 45 ат.%.

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов на кафедре общей химии, Московского Государственного университета им. М.В.Ломоносова.

**Новые структурные аналоги железо-арсенидных сверхпроводников**

**Лавренов И.В.**

аспирант

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

*xstar922@mail.ru*

Высокотемпературные сверхпроводники являются одним из наиболее интересных классов функциональных материалов, которому в настоящее время посвящены активные исследования. Открытие второго семейства высокотемпературных сверхпроводников на основе смешанных оксиарсенидов железа стимулировало новый всплеск активности по поиску и изучению сверхпроводящих соединений. Среди наиболее интересных результатов в этой области можно назвать открытие соединений с критической температурой до 55 К ( $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ), а так же обнаружение сверхпроводимости с  $T_c$  до 17 К в ранее известном бинарном соединении  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ . Основной структурный элемент в данных веществах, ответственный за сверхпроводящие свойства – отрицательно заряженные или нейтральные антифлюоритные слои состава  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)^{2-}$  или  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , соответственно. Вместе с тем, сверхпроводимость проявляется и в соединениях с антифлюоритными слоями, содержащими элемент 15-й группы и никель или медь, к примеру  $\text{LaONiP}$  и  $\text{LiCu}_2\text{P}_2$  (единственное соединение). Как и в случае оксиарсенидов железа, критическая температура соединений Ni повышается при допировании носителями заряда путем гетеровалентного замещения или введения нестехиометрии, однако, в отличие от них, сверхпроводимость проявляется и в незамещенных соединениях. Соединения Ni представляют особый интерес, поскольку среди них имеются структурные аналоги оксопниктидных соединений как железа, так и соединений меди, а так же структурные аналоги соединения  $\text{FeSe}$ . Вместе с тем, соединения никеля исследованы недостаточно, поскольку критическая температура известных к настоящему времени соединений со слоями  $\text{Ni}_2\text{P}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{P}_2$  не превышает нескольких К, и после открытия железо-арсенидных ВТСП основной интерес переключился на них.

Основными объектами данного исследования являются соединения, содержащие антифлюоритные слои  $(\text{Ni}_2\text{Pn}_2)^{2-}$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) и  $\text{Ni}_x\text{Ch}_2$  ( $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$ ,  $x = 2 - 3$ ). Для семейства соединений стехиометрии  $\text{LnONiPn}$  и  $\text{Ln}_3\text{O}_2\text{Ni}_4\text{Pn}_4$  ( $\text{Ln}$  – редкоземельный элемент,  $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) проведен синтез и определены границы ряда, т.е. элементы Ln, для которых данные соединения существуют. Уточнены границы области на фазовой диаграмме Ni-Se-Te, в которой существуют соединения с антифлюоритными слоями  $\text{Ni}_x\text{Ch}_2$ , в этих соединениях исследована возможность частичного замещения никеля на другие 3d-металлы конца ряда. Показана возможность замещения никеля кобальтом и, в меньшей степени, железом. Также исследована возможность получения соединений  $\text{LaOTAs}$ , где  $T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ .

### **Литература**

1. Ozawa, T., Kauzlarich, S. Chemistry of layered d-metal pnictide oxides and their potential as candidates for new superconductors // Science and Technology of Advanced Materials 2008, №9, 033003
2. Watanabe, T. et al. Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure,  $\text{LaNiOP}$  // Journal of Inorganic Chemistry 2007, №46, p. 7719 – 7721.
3. Xu, G. et al. Doping-dependent phase diagram of  $\text{LaOMAs}$  ( $M=\text{V-Cu}$ ) and electron-type superconductivity near ferromagnetic instability // A Letters Journal Exploring The Frontiers Of Physics 2008, №82, 67002.

**Получение и изучение базальтовых стекол и волокон с разным содержанием  $ZrSiO_4$**

***Липатов Яков Валерьевич***

*Аспирант*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: yakov.lipatov@gmail.com*

В настоящее время в строительстве широко применяются стеклофибробетоны – конструкционные материалы на цементной основе с использованием стекловолокон в качестве армирующего элемента. При этом к волокнам предъявляются повышенные требования к их щелочестойкости, т.к. при твердении цементного камня они находятся в агрессивной щелочной среде. Низкая цена и высокие механические свойства базальтовых волокон делают их перспективным армирующим материалом для бетонов. Целью данной работы являлось повышение щелочестойкости базальтовых волокон путем добавления  $ZrSiO_4$  и изучение их механических свойств.

В результате работы получены стекла с добавлением  $ZrSiO_4$  0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 мас. %. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа установлен химический состав всех стекол, и показано, что предельная растворимость  $ZrSiO_4$  в базальтовом стекле составляет 10.4 мас. % (табл. 1). Для составов  $ZrSi12-16$  избыток силиката циркония осаждается на дне тигля в виде  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . Непрерывные волокна получали на лабораторной установке из стекол соответствующих составов. Из данных РФА полученных волокон сделан вывод, что все образцы рентгеноаморфны. При помощи СЭМ и EDX-спектроскопии исследована морфология волокон и доказано, что цирконий распределен равномерно на поверхности волокна.

Щелочестойкость базальтовых волокон определяли по потере массы волокон после выщелачивания в течение 3 ч на водяной бане в смеси растворов 1М NaOH и 0.5М  $Na_2CO_3$ . Потеря массы монотонно уменьшается при увеличении содержания  $ZrSiO_4$  с 0 до 7.9 мас. % и достигает величины 0.027(6) мг/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении содержания силиката циркония до 10.4 мас. % потеря массы волокон увеличивается до 0.063(6) мг/см<sup>2</sup>.

В работе исследованы прочность на разрыв и модуль упругости базальтовых волокон. При добавлении 1.9 мас. %  $ZrSiO_4$  прочность волокон диаметром 11-12 мкм увеличивается с 1.8(2) до 2.1(2) ГПа, при дальнейшем добавлении силиката циркония до 10.3 мас. % прочность остается постоянной в пределах погрешности измерений. Модуль упругости также увеличивается с 63(1) ГПа (для волокна без  $ZrSiO_4$ ) до 65(1) ГПа (для образцов  $ZrSi2-14$ ).

Табл. 1. Содержание  $ZrSiO_4$  в полученных базальтовых стеклах.

Образец	ZrSi0	ZrSi2	ZrSi4	ZrSi6	ZrSi8	ZrSi10	ZrSi12	ZrSi14	ZrSi16
Добавлено $ZrSiO_4$ мас. % к шихте	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Содержание $ZrSiO_4$ в стекле, мас. %	0	1.9(1)	4.0(1)	5.8(1)	7.9(2)	9.8(2)	9.5(2)	10.3(2)	10.4(2)

**Кристаллическая инженерия  $\pi$ -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиadiaзолов и тетразолов**

**Лукьянов М.Ю., Ардан Б.Р., Слывка Ю.И.**

*аспирант, студент, научный сотрудник (к.х.н.)*

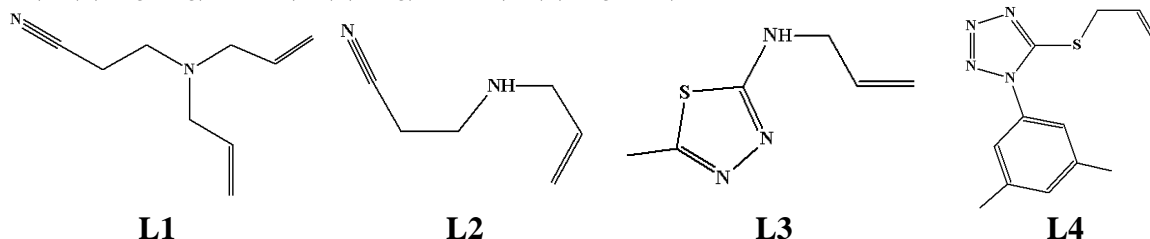
*Львовский национальный университет имени И.Франко,*

*химический факультет, Львов, Украина*

*E-mail: mishalukianov@gmail.com*

Недавние исследования в области  $\pi$ -комплексобразования меди(I) с аллильными производными гетероциклических и ациклических соединений показали, что олефиновая связь C=C и присутствующие в молекуле лиганда донорные атомы способны генерировать исключительно редко встречающиеся или вовсе неизвестные неорганические фрагменты [1]. С целью изучения координационных возможностей аллильной группы, входящей в состав новых полифункциональных лигандов, в данной работе представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного исследования  $\pi$ , $\sigma$ -комплексов Cu(I) с N(S)-аллильными производными 3-аминопропаннитрила, 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазола и 1-(3,5-диметилфенил)-1H-тетразол-5-тиола.

Соединения в виде монокристаллов получены методом переменного тока электрохимического синтеза на медных электродах, исходя из водно-спиртовых растворов L и соответствующих солей меди(II). Установлено структуру 13 новых  $\pi$ -комплексов состава: [Cu{L1(H<sup>+</sup>)}(Cl<sub>1.94</sub>Br<sub>0.06</sub>)], [Cu{L1(H<sup>+</sup>)}BF<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [Cu(L1)BF<sub>4</sub>], [Cu{L1(H<sup>+</sup>)}ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [Cu{L2(H<sup>+</sup>)}(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Cu{L2(H<sup>+</sup>)}(H<sub>2</sub>O)BF<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [Cu(L3)]BF<sub>4</sub>, [Cu(L3)ClO<sub>4</sub>], [Cu(L3)(H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>)], [Cu<sub>2</sub>(L3)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(L3)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)], [Cu(L4)(NO<sub>3</sub>)], [Cu(L4)(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)].



Анализ структур галоидных комплексов меди с лигандами L1 и L2 указывает на преимущество взаимодействия Cu-(C=C) и полную координационную инертность нитрильной группы -C≡N [2], тогда как в случае ионных солей меди(I) они полностью, за исключением протонированного аминного атома азота, реализуют свои  $\pi$ - и  $\sigma$ -донорные свойства в металл-органических полимерах. В случае хелатно-мостикового L3, 1,3,4-тиадиазольное ядро способствует формированию димерных фрагментов {Cu<sub>2</sub>(L3)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>, которые выступают устойчивыми строительными блоками в структурах  $\pi$ -соединений. Для L4 характерно образование координационных полимеров Cu(I) посредством олефиновой связи C=C и наиболее нуклеофильного атома N4 5-S-аллил-1H-тетразольного производного.

### Литература

1. Goresnik E.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G. The first example of a direct Cu<sup>+</sup>-SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes with 1-allylbenzotriazole of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O and [Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·SiF<sub>6</sub> // *Inorganica Chimica Acta*. 2011, Vol. 377. P. 177-180.
2. Luk'yanov M.Yu., Pavlyuk A.V., Mys'kiv M.G.  $\pi$ -Complexes of copper(I) halides with 3-(allylamino)-(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, Apn) and 3-(diallylamino)-((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, Dapn)-propanenitrile. Syntheses and crystal structures of compounds [CuCl(Apn)], [(H<sup>+</sup>Apn)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], [(H<sup>+</sup>Dapn)CuCl<sub>2</sub>], and [(H<sup>+</sup>Dapn)CuBr<sub>2</sub>] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012, Vol. 38. No. 2. P. 86-91.



**Твердофазные реакции в природной системе галлуазит-антигорит-обсидиан**

**Мамедова Гюнель Аслан кызы**

*Старший научный сотрудник*

*Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана,*

*Институт Природных Ресурсов, г.Нахчывань, Азербайджан*

*E-mail: gunelmamadova@yahoo.com*

В числе исходных материалов, применяемых в производстве теплоизоляционных материалов, особое место занимают неорганические материалы, такие как минеральная и стеклянная вата, керамические и асбестосодержащие материалы, вулканические стекла, вермикулит, алюмосиликатные отходы промышленности, вспученное и жидкое стекло и т. д.

Твердофазные реакции между природными компонентами галлуазит - антигорит - обсидиан проводились в температурном интервале 20-1000<sup>0</sup>С. С целью изучения процессов термических превращений в системе обсидиан (Об) – антигорит (А) – галлуазит (Г) приготовлены следующие соотношения компонентов (в вес. %): Об:А:Г = 80:10:10; 70:20:10; 60:30:10; 70:10:20; 60:20:20; 50:30:20; 50:20:30. Тщательно перемешанная смесь подвергается термической обработке при 1000<sup>0</sup>С в течение 30 мин. После термообработки производились охлаждения композиций на воздухе.

Результаты экспериментов показывают, что продукты термического превращения исходных смесей во всех соотношениях получены в виде спека. Химический состав продуктов термического превращения в системе Об-А-Г определили рентгеноспектральным методом анализа. В твердом состоянии между обсидианом, антигоритом и галлуазитом термическое превращение протекает по иному направлению. Из этих реакций следовало бы ожидать сначала образование метагаллуазита – продукта термического превращения галлуазита, затем превращение антигорит → форстерит+энстатит и, наконец, образование муллита – Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> и γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Однако одновременное присутствие этих трех компонентов в превращающихся композициях не способствует образованию ни одной из вышеперечисленных фаз.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термического превращения определен в интервале температур 20-1000<sup>0</sup>С через каждые 100<sup>0</sup>С. Последовательное изучение процесса превращения смесей со сравнительно высоким содержанием антигорита и галлуазита показывает, что сначала исчезает галлуазитовая фаза (~550-600<sup>0</sup>С), а затем, при температуре приблизительно 700<sup>0</sup>С разрушается и структура антигорита с последующим переходом в другую фазу, хотя антигорит до ~800<sup>0</sup>С превращается в форстерит или ассоциацию форстерита – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и энстатита – Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в индивидуальном виде и в присутствии других составляющих.

В результате термических превращений в природной системе галлуазит -антигорит - обсидиан были получены высокотемпературные теплоизоляционные материалы. Изучены их теплофизические и физико-механические свойства.

**Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в восстановительной атмосфере**

**Манылов Михаил Сергеевич**

*Аспирант*

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

*E-mail: manylov.msu@gmail.com*

Базальтовые непрерывные волокна нашли широкое применение в производстве тканей и различных композиционных материалов в связи с высокими показателями прочности, термоустойчивости, химической стойкости, радиопрозрачности [1]. Одним из основных факторов, определяющих высокотемпературную стабильность (сохранение формы и механических свойств) волокон, является их кристаллизационная способность. К настоящему моменту большая часть работ по данной теме посвящена изучению кристаллизации в синтетических стеклах и штапельных базальтовых волокнах. Особое внимание уделяется исследованию условий влияния двух- и трехвалентного железа на кристаллизационную способность природных стекол [2].

Целью данной работы было изучение кристаллизационного процесса в базальтовых непрерывных волокнах в восстановительной атмосфере. В рамках данной работы планировалось получить непрерывные волокна на основе природного базальта (Сильцевское месторождение, Украина), термически обработать волокна при различных температурах в восстановительной атмосфере (смесь водорода и аргона в соотношении 1:10), определить составы кристаллизующихся фаз, степень восстановления железа и прочность волокон на разрыв.

Для определения температур стеклования и кристаллизации проводили в атмосфере аргона анализ ДСК волокон, предварительно обработанных в токе смеси  $H_2/Ar$ . Предварительное восстановление железа в волокнах производили при  $650^\circ C$ , в соответствии с литературными данными по восстановлению железа в фосфатных стеклах. Согласно результатам ДСК, первый экзотермический пик, соответствующий кристаллизации в волокне, находится в районе  $800^\circ C$ , поэтому для определения состава кристаллизующихся фаз проводили термическую обработку волокон в токе  $H_2/Ar$  при этой температуре.

По данным мёссбауэровской спектроскопии, в результате термической обработки волокон при  $650^\circ C$  произошло количественное восстановление железа до  $Fe^{2+}$  (соотношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в исходном волокне  $\sim 1:1$ ), а при  $800^\circ C$   $\sim 40\%$  железа восстановилось до  $Fe^0$ , в то время как  $\sim 60\%$  осталось в виде  $Fe^{2+}$ . Из данных рентгенофазового анализа было установлено, что основной кристаллизующейся фазой в восстановительной атмосфере при  $800^\circ C$  является цепочечный алюмосиликат авгит  $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$  ( $\sim 85\%$ ), в то время как на воздухе первой кристаллизуется шпинель  $\gamma-Fe_2O_3$ , что негативно сказывается на прочности волокон. Результаты по измерению прочности подтверждают, что в случае термической обработки волокон в восстановительной атмосфере механическая прочность материала ( $1500\text{МПа}$ ) снизилась в меньшей степени в сравнении с исходным волокном ( $2500\text{МПа}$ ), нежели в случае отжига волокон при той же температуре на воздухе ( $850\text{МПа}$ ).

**Список литературы:**

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика, 2002.
2. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Левина В.С., Рогинская Ю.Е. Механизм кристаллизации железосодержащих стекол с различными соотношениями  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 9. № 12. С. 2198-2201.

Влияние модификаторов поверхности SnO<sub>2</sub> на взаимодействие с аммиаком

Марикуца А.В.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
artem.marikutsa@gmail.com

Проблема селективности полупроводниковых сенсоров на основе SnO<sub>2</sub> для детектирования аммиака актуальна не только ввиду необходимости контроля этого токсичного газа, но и поскольку он является простейшим представителем аминов, к которым относятся многие наркотические вещества (морфин, героин), жидкое ракетное топливо (гептил). Эффективным методом создания специфичных активных центров на поверхности газочувствительного оксида является модифицирование кластерами каталитически активных металлов. Однако, в настоящее время химическая природа таких центров, а также механизм их взаимодействия с газами мало изучены.

В данной работе исследовано влияние модификаторов Pd и Ru на поверхностные активные центры нанокристаллического SnO<sub>2</sub> (размер частиц 5–10 нм) и взаимодействие с аммиаком. Образцы были синтезированы путем аммиачного осаждения из раствора SnCl<sub>4</sub> с последующим отжигом. Модифицирование проводили методом пропитки полученных порошков SnO<sub>2</sub> растворами Pd(асас)<sub>2</sub> или Ru(асас)<sub>3</sub> с последующим термолизом прекурсоров. Кластеры модификаторов размером 2 – 5 нм обнаружены на поверхности зерен и агломератов матрицы. Их химическое состояние соответствует смешанно-валентным формам Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>+2</sup>/Pd<sup>+3</sup> (PdO<sub>x</sub>) и Ru<sup>+3</sup>/Ru<sup>+4</sup> (преимущественно RuO<sub>2</sub>). Выявлено, что поверхность SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> содержит наибольшую концентрацию кислородных хемисорбатов; однако (по данным ТПД-NH<sub>3</sub>, ИК-, импеданс- и ЭПР-спектроскопии) PdO<sub>x</sub> способствует повышению концентрации гидроксильных групп (в т.ч. ОН-радикалов).

Изучены сенсорные свойства образцов по отношению к NH<sub>3</sub>. Образец SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> проявил наибольшую чувствительность, а также селективность к аммиаку в присутствии СО. SnO<sub>2</sub>/PdO<sub>x</sub> характеризуется сдвигом максимума сенсорного сигнала в область низких температур. Синхронные *in situ* измерения проводимости и работы выхода методом зонда Кельвина позволили проследить изменение электронного сродства поверхности ( $\chi$ ) материалов (рис. 1). Положительный знак  $\Delta\chi$  свидетельствует о формировании диполей на поверхности в процессе взаимодействия с NH<sub>3</sub>. Возрастание  $\Delta\chi$  при низких температурах (максимальное у SnO<sub>2</sub>/PdO<sub>x</sub>) связано с адсорбцией NH<sub>3</sub> на гидроксильных группах поверхности, в то время как максимальные значения  $\Delta\chi$  для SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> при повышенных температурах отражают высокую реакционную способность образца и формирование дипольных частиц – продуктов окисления NH<sub>3</sub>.

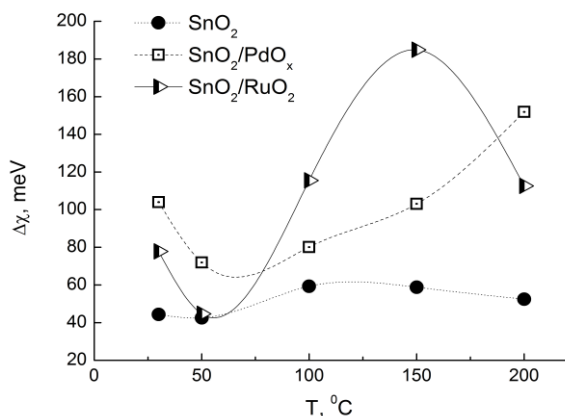


Рис. 1. Изменение электронного сродства образцов при взаимодействии с 10 ppm NH<sub>3</sub>.

Более глубокое окисление аммиака под действием RuO<sub>2</sub> подтверждается окислительным характером среды газообразных продуктов взаимодействия в системе NH<sub>3</sub> – SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, в отличие от других образцов. Кроме того, исчезновение Ru<sup>+3</sup> после реакции с NH<sub>3</sub> (по данным ЭПР), по-видимому, связано с окислением рутения продуктами окисления аммиака (NO<sub>2</sub>). В заключение, роль RuO<sub>2</sub> во взаимодействии

модифицированного SnO<sub>2</sub> с аммиаком заключается в катализе более глубокого окисления NH<sub>3</sub> с образованием оксидов азота. Влияние PdO<sub>x</sub> сводится к увеличению концентрации ОН-групп поверхности, на которых адсорбируется NH<sub>3</sub>.

Синтез и кристаллическая структура сульфато-  
и фосфатотетраамминокомплексов нитрозорутения<sup>1</sup>

Махиня А.Н.<sup>2</sup>

аспирант

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sas.fen@mail.ru

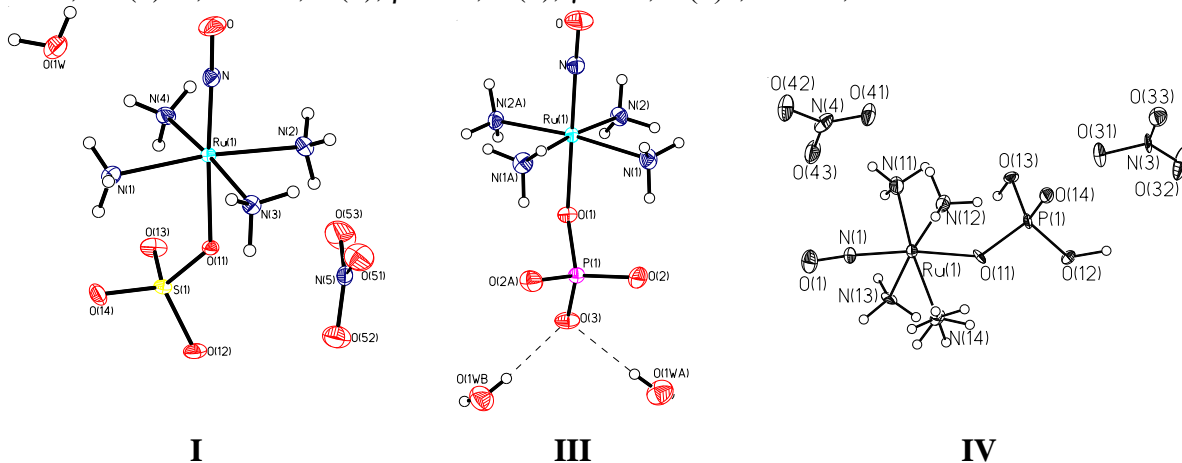
Перспектива применения нитрозоамминокомплексов рутения в качестве прекурсоров биологически активных препаратов, полифункциональных фотоманитных материалов и порошков металлических сплавов определяет неизменный интерес исследователей к этим соединениям на протяжении всего прошлого столетия и в настоящее время. Комплексы нитрозорутения в серноокислых и фосфорнокислых растворах используются для получения высококачественных рутениевых покрытий методом электроосаждения. Для успешного развития всех этих направлений необходимо, прежде всего, иметь фундаментальную информацию о методах синтеза, строении и реакционной способности комплексов-предшественников. Информация о сульфато- и фосфатоконкомпсах нитрозорутения в литературе практически отсутствует. Целью нашей работы являлся синтез и исследование свойств сульфато- и фосфатотетраамминокомплексов нитрозорутения.

При термоллизе *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)](HSO<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> нами был получен и структурно охарактеризован сульфатоконкомпс *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)](HSO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O. Нитратная соль этого же комплексного катиона [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (**I**) с высоким выходом может быть осаждена из водного раствора.

При нагревании *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH]Cl<sub>2</sub> с концентрированной ортофосфорной кислотой, после обработки HCl был выделен *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)]Cl<sub>2</sub> (**II**). Добавление NaOH к раствору **II** до pH~8-9 приводит к образованию плохорастворимого фосфатоконкомпса [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O (**III**). Растворение **III** в 4M HNO<sub>3</sub> приводит к образованию [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**IV**).

Все продукты были охарактеризованы методами РФА, электронной и ИК-спектроскопии. Для комплекса *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> методами потенциометрического титрования и ЯМР <sup>31</sup>P спектроскопии оценены константы кислотной диссоциации координированных ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Для соединений **I**, **III** и **IV** методом монокристаллического РСА было определено кристаллическое строение. Для **I**: пр. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; a = 6,8406(3), b = 12,6581(5), c = 13,3291(5) Å; R1 = 0,0276. Для **III**: пр. гр. Pbcm; a = 9,3467(7), b = 9,9602(8), c = 10,7240(8) Å; R1 = 0,0182. Для **IV**: пр. гр. P1; a = 7,4614(15), b = 7,6213(15), c = 13,346(3) Å; α = 84,39(3), β = 75,33(3), γ = 62,29(3)°; R1 = 0,0145.



<sup>1</sup> Исследования выполнялись при частичной поддержке Государственного контракта № 02.740.11.0628

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность доценту, к.х.н. Ильину М.А. за помощь в подготовке тезисов

**Синтез, строение и свойства новых электролитических материалов на основе молибдатов висмута.**

*Михайловская Зоя Алексеевна*

*Аспирант*

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

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

Работа посвящена исследованию возможности получения и исследования свойств замещенных цирконием и кобальтом молибдатов висмута, содержащих в структуре уникальные для твердых оксидов колонки  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$  и установлению специфики структуры и свойств данных соединений. Общие формулы данных соединений можно выразить как:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Zr}$  и  $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Co}$ .

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировался посредством РФА. Установлены области гомогенности растворов замещения. Порошки были исследованы посредством лазерного рассеяния и СЭМ. Показано, что геометрические размеры частиц лежат в пределах 1-10 мкм. Химический состав анализ показал соответствие составу шихты. Плотность образцов соответствует рентгенографической. Посредством СЭМ показана низкая пористость образца. Плотность спеченных брикетов составляет не менее 98%.

Образцы керамики термически устойчивы, не испытывают фазовых переходов при варьировании температуры. Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Молибдаты висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и твердые растворы на их основе, содержащие колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ , тетраэдры  $\text{MoO}_4$  и изолированные ионы  $\text{Bi}$  обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Изученные молибдаты проявляют существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей. Максимум электропроводности среди составов - кобальт замещенный образец с  $x=0.2$  и молибдат, замещенный цирконием ( $x=0.4$ ). Для данных соединений величина электропроводности  $-\lg(\sigma)$  при  $350^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  равна примерно 3.9 и 2.3  $\text{Cm}^* \text{cm}^{-1}$  соответственно, (что соответствует величинам в 5.0 и 2.9  $\text{Cm}^* \text{cm}^{-1}$  для матричной фазы). Энергия активации – 0.55-0.6 эВ. Для всех изученных образцов построены эквивалентные схемы. Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах имеет линейный вид.

Для дальнейшего уточнения выявления корреляции структуры и электропроводящих свойств были проведены нейтронографические исследования, рентгеновское полнопрофильное уточнение. Также образцы изучали с применением электронной микроскопии, колебательной спектроскопии. Было установлено значительное изменение подрешетки кислорода по сравнению с недопированными образцами, предложены варианты замещения в катионную и анионную подрешетки и объяснены эффекты изменения значений электропроводности при допировании.

**Полиэдрация изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий  
четырёхкомпонентной системы Mo-Nb-Ni-Re при 1375 К**

**Николаев С.В.<sup>1</sup>, Шаипов Р.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Аспирант

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

*E-mail: semen-nikolaev@inbox.ru*

<sup>2</sup> Студент

*Пензенский государственный педагогический университет им. В.Г. Белинского,  
естественно-географический факультет, Пенза, Россия*

*E-mail: shaipov-ramil@mail.ru*

Использование многокомпонентных многофазных систем открывает новые возможности развития современного неорганического материаловедения, в частности связанные с разработкой перспективных жаропрочных жаростойких композиционных материалов. Известно, что наибольшей жаропрочностью обладают переходные металлы V-VI групп, прочность и пластичность которых повышается при добавлении рения. Никелевые сплавы характеризуются высокой жаростойкостью. Изучение взаимодействия элементов в системе Mo-Nb-Ni-Re позволит осуществить направленный поиск областей химической совместимости составляющих композиционного материала.

Целью настоящей работы являлась экспериментальная полиэдрация изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий системы Mo-Nb-Ni-Re при температуре 1375 К.

Теоретическая полиэдрация изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий четырёхкомпонентной системы Mo-Nb-Ni-Re при 1375 К осуществлена с использованием метода графов.

Для подтверждения прогнозируемых равновесий применялся метод равновесных сплавов. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона и подвергали термической обработки в течение 1000 часов при 1375 К. Фазовый состав сплавов и концентрационное распределение элементов в фазах системы исследовали методами энергодисперсионного микроанализа («LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) с дисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments)), электронной микроскопии (LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss)) и рентгенофазового анализа (STOE STADI P и ДРОН-4 (CuK<sub>α1</sub> Ge (111) – монохроматор)).

В четырёхкомпонентной системе Mo-Nb-Ni-Re при 1375 К установлено существование 7 четырёхфазных равновесий: 1)  $\chi+\sigma+\alpha+\beta$ ; 2)  $\chi+\sigma+\alpha+\text{Re}$ , 3)  $\text{P}+\sigma+\alpha+\text{Re}$ , 4)  $\text{P}+\gamma+\alpha+\text{Re}$ , 5)  $\text{P}+\gamma+\alpha+\delta$ , 6)  $\text{P}+\delta+\alpha+\beta$ ; 7)  $\text{P}+\sigma+\alpha+\beta$ .

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов на кафедре общей химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в рамках соглашения о сотрудничестве в области науки.



**Двойной паравольфрамат натрия-стронция  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ : синтез, кристаллическая структура, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология**

**Радио Сергей Викторович**

*научный сотрудник НИЧ ДонНУ, кандидат химических наук*

*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина*

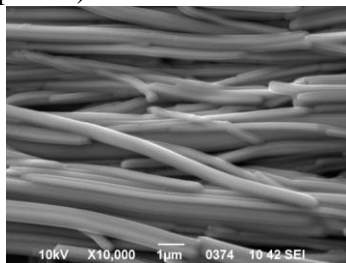
*radiosv@rambler.ru*

Соли с паравольфрамат Б-анионом  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$  можно разделить на несколько типов: средние, заряд которых компенсирован десятью однозарядными или пятью двузарядными катионами; кислые, содержащие анион  $\text{H}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$  ( $x = 1-3$ ); двойные, в катионной подрешетке которых находятся катионы двух разных металлов.

В работе определены условия синтеза из растворов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  среднего паравольфрамата Б стронция  $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$  и двойного паравольфрамата Б натрия-стронция  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

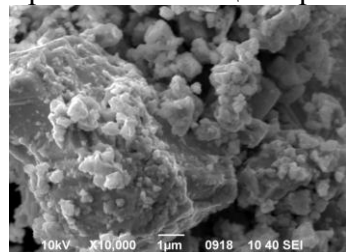
Основные результаты работы:

– Методом SEM (JSM-6490LV) показано, что  $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$  представляет собой нити с сечением до 1 мкм (рис. 1).



*Рис. 1. SEM изображение  $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$*

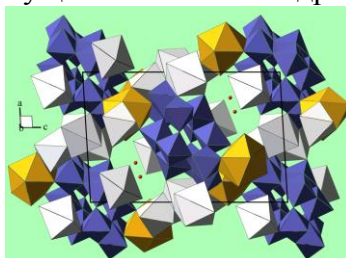
– Методом SEM показано, что кристаллы  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  после перетирания представляет собой порошок с частицами размером до 0,5 мкм (рис. 2).



*Рис. 2. SEM изображение  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .*

– Методом ИК-спектроскопии (FTIR Spectrum BXII) показана принадлежность изополианиона к структуре паравольфрамата Б и установлено, что паравольфрамат Б-анион  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$  в структуре соли сохраняется при прокаливании до 200 °С.

– Методом PCA ("Xcalibur-3") проведен рентгеноструктурный анализ паравольфрамата Б  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ :  $M_r = 3625,78$ , моноклинный, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 12,5435(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,1544(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,8080(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,440(2)^\circ$ ,  $V = 2862,28(12) \text{ \AA}^3$ . В результате расшифровки структуры  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  установлено, что анионы  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$  в слое сшиваются полиэдрами  $\text{SrO}_9$  и  $\text{NaO}_6$ , а сшивка в трехмерную структуру осуществляется полиэдрами  $\text{NaO}_6$  и  $\text{NaO}_7$  (рис. 3).



*Рис. 3. Проекция структуры  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  вдоль оси Y.*

**Синтез и исследование эффектов магнитного упорядочения и сверхпроводимости в монокристаллах  $\text{NaFeAs}$  и  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  ( $x=0,025; 0,05; 0,08$ )**

***Рослова Мария Владимировна***

*Аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: maroslova@yandex.ru*

Соединение со слоистой структурой  $\text{NaFeAs}$ , сверхпроводимость в котором была обнаружена в 2008 году ( $T_c$  по разным сообщениям от 9К до 23К), принадлежит к т.н. семейству «111» ферропниктидных сверхпроводников и относится к структурному типу *анти-PbFCI*, пр.гр. *P4/nmm*. Хорошо известно, что зонная структура вблизи уровня Ферми для ферропниктидных сверхпроводников образована в основном 3d-орбиталями атомов Fe, они же отвечают за образование в веществе магнитоупорядоченного состояния. Вопрос о возможном сосуществовании сверхпроводимости и магнетизма в  $\text{NaFeAs}$  и его допированных кобальтом аналогах является одним из ключевых для выяснения механизма формирования сверхпроводимости в этих соединениях.

Нами были изучены транспортные свойства, магнитная восприимчивость и теплоемкость  $\text{NaFeAs}$  и  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  ( $x=0,025, 0,06; 0,08$ ) на крупных монокристаллах, выращенных из флюса  $\text{NaAs}$ . Необходимо отметить, что как прекурсоры, так и полученные кристаллы очень чувствительны к кислороду воздуха и влаге, поэтому все операции выполняли в сухом боксе в атмосфере аргона. Смесь  $\text{NaAs}$ , Fe и Co в мольном соотношении 2,5:(1-x):x помещали в алундовый тигель и заваривали в ниобиевый контейнер под аргоном. Для предотвращения окисления на воздухе ниобиевый контейнер запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу. Приготовленные реакционные смеси нагревали до 950°C, а затем медленно охлаждали до 600°C, после чего ампулы извлекали из печи.

Полученные монокристаллы (пластинки  $\sim 10 \times 10 \times 0,05$  мм<sup>3</sup>) были охарактеризованы методами РФА и РСМА. Параметры уточнены по порошковым данным методом полнопрофильного разложения по Ле Белю. Показано, что при увеличении содержания Co параметр *a* элементарной ячейки изменяется незначительно, а параметр *c* для максимально допированного Co образца ( $x=8\%$ ) уменьшается примерно на 0,5% от исходного значения (при  $x=0\%$ ). Изучение полученных образцов методом РСМА показало, что содержание натрия в монокристаллах примерно на 10% ниже стехиометрического, что обуславливает ряд особенностей их физических свойств.

Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристалла  $\text{NaFeAs}$  выявили существование 3 переходов: структурного при 51,7К (*P4/nmm*→*Cmma*), магнитного при 41,6К и перехода в сверхпроводящее состояние при 10К. При допировании  $\text{NaFeAs}$  кобальтом мы наблюдали исчезновение всех переходов, кроме перехода в сверхпроводящее состояние, который наблюдается при 21К для оптимально допированного образца (2,5% Co), и при 19К и 15К для передопированных образцов с 6% и 8%-ым содержанием Co, соответственно. Произведены также измерения коэффициента Холла и электросопротивления монокристаллов  $\text{NaFeAs}$  и  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ , подтверждающие металлический тип проводимости, при этом преобладающими носителями заряда являются электроны. Зонная структура вблизи уровня Ферми исследована методом ARPES. Показаны различия электронной структуры  $\text{NaFeAs}$  и  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-03-91334-ННИО\_а.



**Исследование разложения фосфоритной муки Полпинского месторождения  
соляной кислотой**

**Ряшко Андрей Иванович\*, Федотов Павел Сергеевич\*\***

*Аспирант\*, студент\*\**

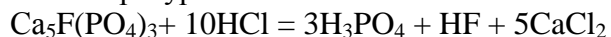
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
функциональных материалов и неорганических продуктов, Москва, Россия*

*e-mail: dro-22@yandex.ru*

Разработка новых месторождений фосфорсодержащего сырья и вовлечение его в процесс получения фосфорных и комплексных удобрений приобретает особую актуальность на региональном уровне. Начальной стадией получения удобрений является его разложение минеральными кислотами. Технология получения фосфорсодержащих удобрений и аппаратурное оформление процесса зависят от свойств исходных компонентов и макрокинетических закономерностей процесса их взаимодействия. Отличия химического и минералогического состава фосфатного сырья обусловлены природой происхождения и географическим положением месторождений; особенности кислотного вскрытия - природой разлагающего агента.

В качестве фосфатного сырья исследовали фосфоритную муку Полпинского месторождения (ФМПМ) состава, мас. %: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15,30; CaO – 24,87; MgO – 0,48; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,97; CO<sub>2</sub> – 5,00; н.о. – 37,9; в качестве разлагающего агента – соляную кислоту (HCl) концентрацией - 0,364-20,8%.

Разложение ФМПМ проводили соляной кислотой при избытке HCl 10% от стехиометрии в диапазоне температур 10-50°C.



Кинетику приведенной реакции изучали как по расходованию исходного компонента - HCl, так и по количеству образующегося продукта – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Для исследования кинетики реакции применяли ионометрический метод, заключающийся в определении активности иона водорода с помощью стеклянного электрода непосредственно в реакционном объеме и параллельно, фотоколориметрическим методом путем отбора проб и определения в ней содержания фосфатов в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Получена зависимость активности ионов водорода в реакционной смеси от времени. По полученным данным определена количественная зависимость между концентрацией ионов водорода разлагающего агента и образующейся фосфорной кислотой. Результаты ионометрического и фотоколориметрического определения показали хорошую сходимость (отн. ош. 3,0 %).

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

ФМПМ является высоко реактивным минеральным сырьем, что объясняется структурой фосфатного сырья и содержанием в нем карбонатов;

время полупревращения реакции составляет 0,5 мин,

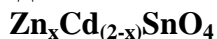
концентрация разлагающего агента в изученном диапазоне не влияет на кинетику разложения;

температура в интервале в изученном диапазоне практически не влияет на кинетику разложения (в пределах ошибки эксперимента);

что указывает на возможность создания энерго- и ресурсосберегающих технологий получения фосфорсодержащих удобрений.

Работа выполнена под руководством доц. Почиталкиной И.А. и проф. Петропавловского И.А. при поддержке Минобразования (в рамках НИР: Изучение научных основ технологических процессов переработки бедного и некондиционного фосфатного сырья на фосфорсодержащие продукты (И120118144828).

**Применение методики СОС для синтеза твердых растворов в системе**



**Сидорак Андрей Владимирович**

*Аспирант*

*Сибирский федеральный университет,*

*Институт цветных металлов и материаловедения,*

*Химико-металлургический факультет, Красноярск, Россия*

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

В настоящее время материаловеды все большее внимание уделяют простым и сложным электропроводящим оксидам на основе CdO, ZnO и SnO<sub>2</sub>, которые обладают интересными оптическими и электрофизическими свойствами. В рассматриваемой системе образуется несколько известных тройных соединений (CdSnO<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), а также твердые растворы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>(2-x)</sub>SnO<sub>4</sub> [1, 2]. Эти оксиды перспективны для использования в качестве оксидной фазы в электроконтактных композитах, так как они обладают высокой электропроводностью.

В работе изучалось фазообразование в системе xZnO – (2-x)CdO – SnO<sub>2</sub>, где x принимает значения от 0 до 2 с шагом 0,25, образцы получали методом совместного осаждения солей. Прекурсоры полученные методом СОС подвергали термической обработке при 823К для разложения термически не стабильных соединений, температура выбрана на основании проделанной ранние работы [2]. Высокотемпературный синтез тройного оксида проводили при температуре 1123К в течение 2 часов. После проведения синтеза, образцы были измельчены в агатовой ступке и полученный порошок подвергли рентгенофазовому анализу.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре X`Pert-Pro (PANalytical). Сопоставление количественного соотношения фаз в образцах позволяет отметить следующее. По мере увеличения замещения цинка кадмием в двойном оксиде Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, происходит последовательное образование твердых растворов в ряду Zn<sub>1,8</sub>Cd<sub>0,2</sub>SnO<sub>4</sub> → Zn<sub>1,6</sub>Cd<sub>0,4</sub>SnO<sub>4</sub> → Zn<sub>1,4</sub>Cd<sub>0,6</sub>SnO<sub>4</sub> → Zn<sub>1,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>SnO<sub>4</sub> → ZnCdSnO<sub>4</sub> → Zn<sub>0,5</sub>Cd<sub>1,5</sub>SnO<sub>4</sub> → Zn<sub>0,4</sub>Cd<sub>1,6</sub>SnO<sub>4</sub> и, в итоге, ортостаннаты кадмия.

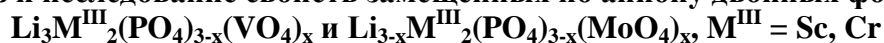
Из данных РФА, отмечается хороший выход тройного оксида для метода СОС. Так наименьший выход тройного оксида, получаемого этим методом, составляет 63%, а наибольший 92,7%. Соответствие задаваемого состава полученному тройному оксиду, близко, так для состава 1,5ZnO – 0,5CdO – SnO<sub>2</sub> идентифицирована фаза Zn<sub>1,6</sub>Cd<sub>0,4</sub>SnO<sub>4</sub>, для 0,5ZnO – 1,5CdO – SnO<sub>2</sub> фаза Zn<sub>0,5</sub>Cd<sub>1,5</sub>SnO<sub>4</sub>. Это говорит о том, что при термической обработке образуется ближайшее соединение к заданному составу.

Таким образом с использованием методики СОС возможно получить сложно оксидные соединения системы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>(2-x)</sub>SnO<sub>4</sub>, при этом требуется значительно меньше энергетических затрат, чем при использовании методики порошкового синтеза [1]. Но также отмечается и недостаток методики СОС – не полный синтез, но для применения в электроконтактных композитах в качестве оксидной фазы, прохождение синтеза на 90% является достаточным. Так как примесь простых оксидов не будут отрицательно сказываться на функциональных свойствах получаемых композитов.

### **Литература**

1. Панах-Заде С. А., О синтезе и свойствах Cd<sub>2x</sub>Zn<sub>2-2x</sub>SnO<sub>4</sub> С. А. Панах-Заде, Т. Б. Амирджаова, Т. Х. Курбанова // Журнал неорганической химии, 1985, Т. 30 №10, с. 2717-2719.
2. Sidorak A., Ivanov V., Shubin A. Cadmium Stannates synthesis via thermal treatment of coprecipitated salts// Materials Sciences and Applicatins, 2011, v. 2, pp 1219-1224.

**Синтез и исследование свойств замещенных по аниону двойных фосфатов**



**Соловьев О.И.<sup>1</sup>, Гилёв А.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Аспирант, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия, e-mail: olegsolovyov@yandex.ru

<sup>2</sup>Студент, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, e-mail: gilev.chem@e1.ru

Объектами исследования были твердые растворы замещения на основе двойных фосфатов лития-скандия и лития-хрома состава  $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ . Они относятся к типичным представителям группы соединений с общей формулой  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$ ; и имеют каркасную структуру типа  $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или типа NASICON. У некоторых соединений из этой группы обнаружены сегнетоэлектрические (низкотемпературная модификация  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ) и ионопроводящие (высокотемпературные модификации  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ) свойства. Широко известны разнообразные гомо- и гетеровалентные замещения в катионной части подобных фосфатов, а также замещения анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{VO}_4^{4-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ , в то же время замещения на другие анионы типа  $\text{VO}_4^{n-}$  практически не изучали. Поэтому исследование возможности замещения фосфатных анионов на ванадатные, молибдатные или иные оксометаллатные анионы, такие как перренат- и манганат (V), и свойств полученных объектов представляет значительный интерес, как в структурном, так и в материаловедческом аспекте.

Методом твердофазного синтеза был получен ряд однофазных поликристаллических образцов с различной степенью замещения  $\text{PO}_4^{3-}$ -аниона на  $\text{VO}_4^{3-}$  или  $\text{MoO}_4^{2-}$ -анионы. Они были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Попытки получить схожие фазы с аналогичными замещениями на  $\text{ReO}_4^-$  или  $\text{MnO}_4^{3-}$ -анионы не увенчались успехом.

**Основные результаты исследования**

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	d, мкм	$\sigma$ , См/см
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	12.278(3)	8.809(3)	8.858(3)	90.00	2.0	$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{VO}_4)_{0,6}$	12.433(3)	8.883(3)	8.852(3)	90.00	11.0	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{2,4}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{MoO}_4)_{0,6}$	12.459(3)	8.925(3)	8.905(3)	90.00	8.0	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	8.454(2)	8.551(3)	14.530(4)	125.15(2)	1.5	$3 \cdot 10^{-8}$
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$	8.811(2)	4.136(1)	7.170(2)	122.79(2)	12.0	$3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{2,7}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{MoO}_4)_{0,3}$	8.814(3)	4.136(1)	7.162(2)	122.80(2)	7.5	$3 \cdot 10^{-6}$

Твердые растворы  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$  и  $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$  кристаллизуются в орторомбической сингонии,  $x \leq 0,6$ , а  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$  и  $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$  – в моноклинной,  $x \leq 0,3$ . Полиморфные превращения для всех образцов в интервале 20–800°C не обнаружены. Средний размер частиц в порошках возрастает на порядок при замещении  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$  и несколько менее на  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Методом холодного прессования с последующим спеканием получены керамики с плотностью 95–98% от рентгенографической. Образцы керамик исследовали методом спектроскопии импеданса по двухэлектродной схеме, значения их удельной электрической проводимости изменялись в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  См/см.

Таким образом, были установлены концентрационные пределы анионных замещений в исследуемых твердых растворах и возможность существенного улучшения удельной проводимости полученных на их основе материалов.

**Синтез и исследование композитов  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3/\text{C}$  как катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов**

*Стафеева В.С., Панин Р.В., Дрожжин О.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В.*

*Аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: stafeeva@icr.chem.msu.ru*

К числу наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относится  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина. Его достоинствами по сравнению с коммерчески используемым  $\text{LiCoO}_2$  являются обратимость процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития и высокая устойчивость к циклированию. Эти качества обусловлены трехмерной каркасной структурой соединения, образованной связанными полиэдрами переходного металла и анионных группировок. Однако актуальной остается задача поиска новых катодных материалов, обладающих более высокими значениями электропроводности и рабочего потенциала.

В частности, перспективными катодными материалами для ЛИА могут быть сложные бораты лития и переходных металлов, т.к. бораты обладают наибольшей теоретической емкостью среди соединений с анионными группировками ( $-\text{PO}_4$ ,  $-\text{SO}_4$ ,  $-\text{SiO}_4$ ,  $-\text{VO}_3$ ), что обусловлено наименьшей молекулярной массой боратной группы. Отдельного изучения требуют твердые растворы с замещением в подрешетке переходного металла. Во-первых, предполагается, что введение в структуру нескольких катионов d-металлов позволит варьировать значение потенциала катодного материала в зависимости от состава твердого раствора. Во-вторых, изменение радиуса М в  $\text{LiMBO}_3$  приводит к образованию различных структурных типов, и твердые растворы с сочетанием катионов представляют фундаментальный кристаллохимический интерес. Поэтому в качестве объектов исследования нами были выбраны твердые растворы состава  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$ .

Методом золь-гель синтеза были получены композиты состава  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3/\text{C}$  ( $x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ). В качестве источника углерода использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ). Увеличение содержания марганца приводит к необходимости понижения парциального давления кислорода в процессе отжига. Вследствие этого была проведена его оптимизация для каждого  $x$  - варьирование температуры и атмосферы отжига (использовали ток инертного газа и вакуумированные кварцевые ампулы). Все полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии; содержание углерода было установлено термогравиметрически. Для отдельных образцов были проведены предварительные электрохимические испытания.

Указанный метод синтеза был впервые применен для получения сложных боратов; он позволил получить рентгенографически однофазные образцы указанных композитов, понизить температуру отжига относительно используемой при твердофазном методе синтеза и уменьшить размер частиц образца. В частности, для состава  $\text{LiMnVO}_3$  размер частиц образца, полученного твердофазным методом, составляет 10-30 мкм, в то время как образец, полученный золь-гель методом, состоит из частиц диаметра  $<1$  мкм. Получаемые в результате композиты содержат 5-7% углерода, что, очевидно, должно повышать электропроводность материала. В настоящий момент достигнуто значение электрохимической емкости, составляющее 30% от теоретической, и проводятся исследования, направленные на повышение этого значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 1003-00970-а).

**Защита поверхности углеродного волокна от каталитического разрушения в процессе роста углеродных наноструктур**

**Толбин А.Ю.**

*аспирант*

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

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

Одним из важных аспектов при проектировании армированных углеродными волокнами (УВ) полимерных композиционных материалов является выбор способа обработки поверхности УВ, направленного на увеличение прочности границы раздела компонентов, составляющих композит. В последнее время актуальным способом обработки является выращивание углеродных наноструктур (УНС) на поверхности волокнистого наполнителя методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на наночастицах переходных металлов. При этом, каталитический рост УНС может конкурировать с процессом карбидообразования частиц переходного металла с волокнистым углеродом, приводящим к дефектообразованию УВ и, в конечном счете, к уменьшению прочности на разрыв УВ.

Таким образом, задачей настоящей работы было выяснить, какое влияние оказывают параметры каталитического процесса роста УНС на прочностные характеристики УВ с нанесенным защитным слоем. В качестве защитного слоя использовали высококонденсированную  $\alpha_2$  фракцию пека, которую наносили на поверхность УВ из раствора в 1-метил-2-пирролидоне с концентрацией  $23 \cdot 10^{-3}$  г/л. После этого на поверхность УВ наносили наночастицы никеля методом пропитки по влагеомкости из раствора соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в ацетоне (0,05 М) с последующим прокаливанием и восстановлением в атмосфере  $\text{H}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Затем проводили синтез углеродных структур методом CVD из смеси бензола с циклогексаном в температурном интервале от  $600$  до  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

Методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) было показано, что пековый углерод распределен однородным слоем по поверхности УВ. По данным СЭМ диаметр частиц никеля после восстановления соли составил порядка 20 нм, что согласуется с методом рентгенофазового анализа. Проведение процесса CVD в температурном диапазоне  $600 - 800^\circ\text{C}$  приводит к образованию УНС нитевидной формы со средним размером 100 нм. При  $900^\circ\text{C}$  образуются углеродные структуры в виде глобул со средним размером 500 нм.

В результате механических испытаний исходных УВ и УВ, модифицированных УНС, с защитным покрытием и без него можно заключить, что модуль упругости всех исследованных волокнистых образцов не менялся в пределах погрешности. То есть, каталитический процесс роста УНС на поверхности УВ не вносит дефектов в кристаллическую структуру внутренней полости волокна. Однако, предел прочности на разрыв для УВ без защитного слоя уменьшается на 40 % в результате роста УНС при температуре  $800^\circ\text{C}$ , что, может быть связано, с внесением дефектов в аморфный приповерхностный слой УВ. Использование защитного слоя приводит к сохранению первоначальных механических характеристик УВ при обработке в аналогичных условиях. Кроме того, нами были исследованы микромеханические характеристики модельного композита «моноволокно — эпоксидная матрица» методом фрагментации УВ. Установлено, что во всех случаях прочность при межфазном сдвиге увеличивается по сравнению с необработанным волокном. Максимальное увеличение прочности при межфазном сдвиге более чем в 2.5 раза достигается при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

**Термическое разложение аммиачной селитры, модифицированной  
неорганическими добавками**

**Усмонов Камаридин Пазлидинович**

*Аспирант*

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

*E-mail: Qamariddin83@inbox.ru*

Аммиачная селитра (АС), являясь одним из самых распространенных удобрений, в настоящее время теряет рынки сбыта. Это объясняется нестабильной политической обстановкой и сохранением угрозы террористических атак. В этой связи страны-импортеры ограничивают или запрещают транспортировку и использование взрывоопасных азотсодержащих удобрений, в частности, АС. Вместе с тем, наблюдается повышение спроса на минеральные удобрения с пониженным содержанием азота, которые характеризуются большей устойчивостью к внешним воздействиям и, соответственно, меньшей взрывоопасностью.

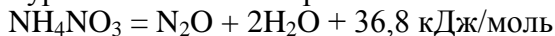
В качестве основного компонента для получения образцов была выбрана АС квалификации х.ч., в качестве модифицирующих добавок - природные минералы морденит и бентонит. Выбор добавок обусловлен их физико-химическими свойствами: щелочной реакцией, высокой температурой плавления, способностью к ионному обмену и доступностью сырья.

Количество вводимой добавки изменяли в пределах от 0,5 до 20% масс. Верхний предел добавки обоснован антидемпинговыми требованиями стран-импортеров АС.

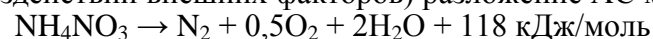
Известно, что в условиях медленного нагревания при достижении температуры 110°C начинается эндотермическая диссоциация АС на аммиак и азотную кислоту:



В интервале температур 200 – 270°C протекает слабоэкзотермическая реакция разложения АС:



Свыше 270°C (при воздействии внешних факторов) разложение АС может протекать со взрывом:



Добавку неорганических веществ вводили в плав АС при температуре 170 °С и постоянном перемешивании, гранулировали приллированием в воздухе при комнатной температуре, затем высушивали при температуре 100°C до остаточного содержания влаги 0,2% и путем рассева гранул выделяли товарную фракцию диаметром 1 ÷ 4 мм (согласно ГОСТ 2-85, марка Б).

Полученные образцы анализировали методом термогравиметрии в температурном диапазоне 25 ÷ 500 °С при скорости нагревания 1,25 - 10 °С/мин на дериватографе Q-1500D и на приборах TGA/DSC1 Mettler Toledo.

Из термограмм экспериментальных образцов видно, что температуры и характер их термического разложения зависят от состава, условий введения добавки, влажности, значения рН и скорости нагревания, так:

- с увеличением концентрации добавки температура разложения образцов увеличивается, однако, эта зависимость носит нелинейный характер, что требует определения оптимального количества модифицирующей добавки;

- увеличение скорости нагревания образца приводит к увеличению скорости его разложения,

- уменьшение влажности образцов АС (менее 0.2%) способствует повышению температуры разложения,

- увеличение влажности образцов АС (х.ч. и ГОСТ 2-85) приводит к повышению их температуры разложения,

- образцы с добавкой бентонита сохраняют термостабильность в более широком интервале влажности (до 0,5%),

- с увеличением значения рН образцов температура их разложения увеличивается.

По результатам термограмм образца АС х.ч. его терморазложение начинается при температуре 220°C и протекает нацело. Температура начала разложения образца технической АС (ГОСТ 2-85) составляет 219°C. В отличие от них, в образцах АС с добавкой морденита (2,5%) и бентонита (1%) температура начала разложения составляет, соответственно, 232°C и 245°C.

Работа выполнена под руководством доц. И.А Почиталкиной.

**Электрические свойства твердых растворов  $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}V_xO_{11}$**

**Филинкова Я.В.**

*Аспирант*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт естественных наук, департамент «Химический факультет», Екатеринбург,  
Россия*

*E-mail: [filinkova\\_usu@mail.ru](mailto:filinkova_usu@mail.ru)*

Кислород-дефицитный сложный оксид  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ , обладающий структурой двойного перовскита, активно исследуется как высокотемпературный кислород-ионный и протонный проводник [1, 2]. Высокая толерантность данной структуры позволяет создавать большой круг новых фаз на его основе, что, в свою очередь, открывает возможности для поиска составов, обладающих улучшенными транспортными свойствами. С другой стороны, поскольку соединение  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  достаточно подробно описано, то может служить удобным модельным объектом, так как в рамках одного структурного типа удастся проследить корреляцию между изменением геометрических/энергетических характеристик химической связи и величиной формирующейся электролитической проводимости.

Так, изовалентное замещение ионов  $Nb^{+5}$  на  $V^{+5}$  в  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  будет приводить к изменению характеристик химической связи «элемент-кислород», а, значит, позволит влиять на уровень как кислород-ионной, так и протонной проводимости.

В связи с этим в настоящей работе были получены твердые растворы  $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}V_xO_{11}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). Исследуемые образцы синтезированы по твердофазной технологии при ступенчатом повышении температуры в интервале 600-1350°C. Рентгенографически установлено, что все составы получены однофазными и характеризуются кубической структурой двойного перовскита. С увеличением содержания допанта параметр элементарной ячейки закономерно уменьшается, что можно объяснить с точки зрения размерных характеристик – меньшим ионным радиусом ванадия по сравнению с ниобием ( $r(V^{+5}) = 0.068 \text{ \AA}$ ,  $r(Nb^{+5}) = 0.078 \text{ \AA}$ ).

Измерение электропроводности полученных составов проводилось методом электрохимического импеданса в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера  $p_{H_2O} = 10^{-5}$  атм, влажная атмосфера  $p_{H_2O} = 0.02$  атм). Данный метод основан на измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот (1 Гц – 1 МГц).

Исследования показали, что как в сухой, так и во влажной атмосферах, электропроводность допированных образцов значительно возрастает по сравнению с  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ . Так, при температуре 400°C значения электропроводности ванадий-замещенных образцов во влажной атмосфере превышают значения для  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  практически на один порядок величины. Построены и обсуждены концентрационные зависимости общей проводимости, проведены расчеты подвижностей доминирующих носителей заряда.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

**Литература:**

1. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and oxygen-ion conductivity of  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  // Solid State Ionics. 2003. V. 162-163. P. 63-71.
2. Кочетова Н.А, Анимица И.Е., Нейман А.Я. Синтез и свойства твердых растворов на основе  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  // Журн. физ. химии. 2009. Т.83, №2. С. 203–208.



**Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок веществами различной химической природы с целью направленной модификации электронных свойств**  
*Харламова М.В.<sup>1</sup>, Елисеев А.А.<sup>1</sup>, Яшина Л.В.<sup>2,3</sup>, Лукашин А.В.<sup>1</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>1</sup>*

*Аспирант*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*ОАО «ГИРЕДМЕТ», Москва, Россия*

*E-mail: x-mari-mir@yandex.ru*

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами, зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением. В связи со сложностью получения ОСНТ заданной хиральности, перспективным является развитие методов направленного изменения электронной структуры нанотрубок. Одним из таких подходов является заполнение внутреннего канала одностенных углеродных нанотрубок металлическими или полупроводниковыми материалами. При этом внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в увеличении проводимости нити композита, в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим, целью данной работы является направленная модификация электронной структуры ОСНТ путем заполнения их внутренних каналов галогенидами тербия, тулия и празеодима, а также халькогенидами висмута и галлия и исследование влияния химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Метод синтеза наноструктур “одномерный кристалл-ОСНТ” заключался в заполнении внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных нанокристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения установлено влияние внедренных соединений на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между интеркалированными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что при заполнении ОСНТ галогенидами редкоземельных элементов происходит возникновение химического связывания. Кроме того, для металлических ОСНТ при внедрении нанокристалла наблюдается переход в полупроводниковое состояние. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, во всех полученных наноконкомпозитах, кроме ОСНТ, заполненных халькогенидами висмута, происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренные нанокристаллы, что приводит к изменению работы выхода электронов и сдвигу уровня Ферми ОСНТ. При этом эффективность переноса заряда и, соответственно, величина сдвига уровня Ферми, зависит от химической природы внедряемого соединения.



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ  
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ  
ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

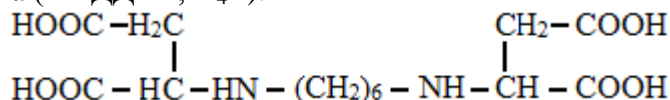
**Яковлев А.А., Цветков А.В.**

Аспирант, студент

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

E-mail: artem.cvet@yandex.ru, alekseich\_45@mail.ru

Нами синтезирован новый полидентантный комплексон гексаметилендиамин-  
N,N<sup>1</sup>-диантарная кислота (ГМДДЯК, H<sub>4</sub>L):



Обработка результатов титрования дала следующие значения отрицательных логарифмов констант диссоциации:  $\text{p}K_1=2.73\pm 0.05$ ,  $\text{p}K_2=3.52\pm 0.07$ ,  $\text{p}K_3=6.62\pm 0.08$ ,  $\text{p}K_4=9.38\pm 0.04$ . Для определения устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДДЯК растворы для титрования щелочью содержали нитраты исследуемых металлов и комплексон в соотношении 1:3 при постоянной ионной силе растворов ( $I=0.1$ ,  $\text{KNO}_3$ ). Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Комплексон	Металл			
	Mg	Ca	Sr	Ba
ГМДДЯК	4.04±0.05	4.00±0.08	3.18±0.07	2.56±0.05

Ниже, в табл. 2 приведены результаты эксперимента по применению комплексонов, производных янтарной кислоты, (ИДЯК и ГМДДЯК) как замедлителей гидратации известковых и магниальных смесей. Определяющими параметрами производства являлись продолжительность периода торможения и время достижения смеси температуры 80 °С.

Таблица 2

Состав	Добавка комплексона	Период торможения, с	Время достижения температуры 80 °С, с
1.ИПС	нет	нет	113
2.ИПС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 120	200
3.ИПС [1]	ИДЯК, 0,6 %	до 180	315
4.ИПЦС	нет	нет	300
5.ИПЦС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 250	510
6.ИПЦС [1]	ИДЯК, 0,6 %	до 345	675

Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексоны, производные янтарной кислоты, могут с успехом использоваться в качестве замедлителей гидратации известковых вяжущих в производстве газобетонов.

1. А.А. Яковлев. Влияние иминодиантарной кислоты на гидратацию известково-песчаного и известково-песчано-цементного вяжущих // V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире» 18-21 апреля 2011 г., Т., СПб. : ВВМ, 2011.

**Подсекция «Органическая химия»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.х.н., проф. Вацадзе Сергей Зурабович

**Заместитель председателя:** д.х.н., в.н.с. Кузнецова Тамара Степановна

**Секретарь:** к.х.н., н.с. Сазонов Петр Кириллович

**Жюри:** проф. д.х.н. Лукашев Н.В.

проф. д.х.н. Магдесиева Т.В.

доц., к.х.н. Демьянович В.М.

в.н.с., д.х.н. Юровская М.А.

д.х.н., проф. Белоглазкина Е.К.

доц. к.х.н. Демьянович В.М.

в.н.с., д.х.н. Бабаев Е.В.

доц. к.х.н. Тарасевич Б.Н.

**Влияние многостенных углеродных нанотрубок CarboGran NI  
на процесс аэробного окисления модельного углеводорода**

*Абдуллаев Мирза Мирфазиль оглу*

*Студент филиала Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Баку, Азербайджан*

*E-mail: mirza.abdullayev@hotmail.com*

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют достаточно высокие значения сродства к электрону (около 3 Эв), что предполагает их активное участие в различных окислительно-восстановительных процессах, в частности, в реакциях аэробного окисления углеводородов [1]. Исследования, проведенные в этой области, четко указывают на влияние степени чистоты нанотрубок на процессы окисления. Хорошо очищенные УНТ проявляют определенную антиокислительную активность, активно акцептируя свободные радикалы и обрывая цепи окисления, тогда как сырые, только полученные УНТ, проявляют совершенно обратную, каталитическую функцию [2]. Практика получения углеродных нанотрубок (УНТ), показывает, что сырая углеродная масса кроме целевого продукта, содержит в значительном количестве включения частиц переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn), являющихся остатками катализаторов. Представляется, что сочетание углеродных наноструктур с интеркалированными металлами обладает значительным каталитическим потенциалом в реакциях окисления различных углеводородов и имеющиеся публикации это подтверждают. Было установлено, что свернутые графитовые плоскости в УНТ сильно активизируют металлы на этих углеродных носителях. В частности, при использовании никельсодержащего УНТ, было выявлено, что кривизна нанотрубки существенно влияет на магнитный момент и интенсифицирует соответствующий процесс переноса заряда между металлом и УНТ [3].

Настоящее исследование посвящено тестовому определению активности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) CarboGran NI на модельной реакции инициированного (инициатор – 2,2'-азобисизобутиронитрил) окисления кумола. МУНТ CarboGran NI приготовлены по специальной технологии фирмы FutureCarbon GmbH и отличаются от других УНТ образованием равномерных дисперсий в полярных растворителях. Эксперименты показали, что добавки МУНТ в концентрации 0,5 – 2,5 г/л в модельную систему приводят к возрастанию скорости инициированного окисления кумола в несколько раз. Полученные предварительные результаты дают основание полагать наличие переходных металлов в составе образца исследуемого МУНТ. Природа и количество металлов предполагается определить методами фотоэлектронной или атомно-абсорбционной спектроскопии в ходе наших дальнейших исследований.

Исследованный образец МУНТ CarboGran NI может быть рекомендован в качестве эффективного катализатора аэробного окисления жидких, в частности, нефтяных углеводородов.

### **Литература**

1. Buonocore F., Trani F., Ninno D., Di Matteo A., Cantele G., Iadonisi. **Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes** Nanotechnology 2008; **19** : 025711 (6pp)
2. Zeynalov E.B., Aliyeva A.Z., Friedrich J.F. **Factors affecting the intrinsic anti-oxidative activity of carbon nanofibers: metallic impurities** *Materials Testing (Materials and Components ,Technology and Application) section Nanotechnology and Polymer Materials* 2009; 51(4) : 210-214
3. Menon M., Andriotis A.N., Froudakis G.E. **Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls** Chem. Phys. Lett. 2000; 320 : 425-34]

Палладий-катализируемое аминирование в синтезе макроциклов на основе *N,N*-диариллированных аминов

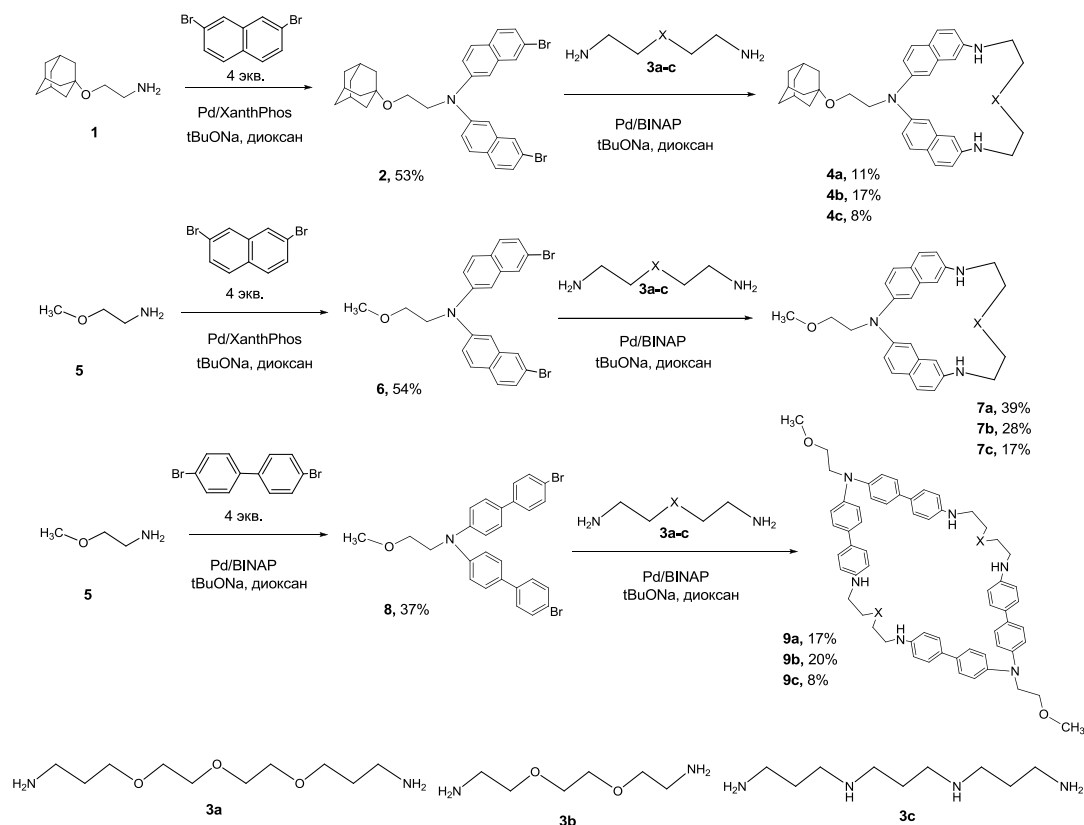
**Абель А.С., Углов А.Н.**

студент 3 курса

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

E-mail: antonabel@list.ru

Проведен синтез макроциклов **4**, **7**, **9** на основе *N,N*-диариллированных аминов **2**, **6**, **8** методом палладий-катализируемого аминирования. Изучено влияние на выход кроцикла природы используемых при синтезе моноаминов **1**, **5** и диаминов **3a-c**; кроциклы **4a-c** и **7a-c** получены с выходами 9-17% и 17-39%, соответственно. На примере синтеза макроциклов **9a-c** показано, что преобладающими продуктами при ювии большого расстояния между атомами галогена являются циклодимеры, выходы ставили 8-20%. *N,N*-диариллированные амины **2** и **6** на основе 2,7-дибромнафталина ли получены также с использованием метода палладий-катализируемого аминирования выходами 53-54%; *N,N*-диариллированный амин **8** на основе 4,4'-дибромбифенила тезирован с выходом 37%.



### Литература

Averin, A.D.; Uglov, A.N.; Beletskaya, I.P. Synthesis of macrocycles comprising 2,7-disubstituted naphthalene and polyamine moieties via Pd-catalyzed amination // Chem. Let. 2008, vol. 37(10). p. 1074-1075.

Averin, A.D.; Uglov, A.N.; Buryak, A.K.; Beletskaya, I.P. Pd-catalyzed amination of isomeric dibromobiphenyls: possibilities of one-step synthesis of macrocycles // Mend. Com. 2010, vol. 20(1). p. 1-3.

Новый способ получения производных 2,6-диазацикло[2.2.2]октана

Алексеева Анастасия Юрьевна, Бардасов Иван Николаевич

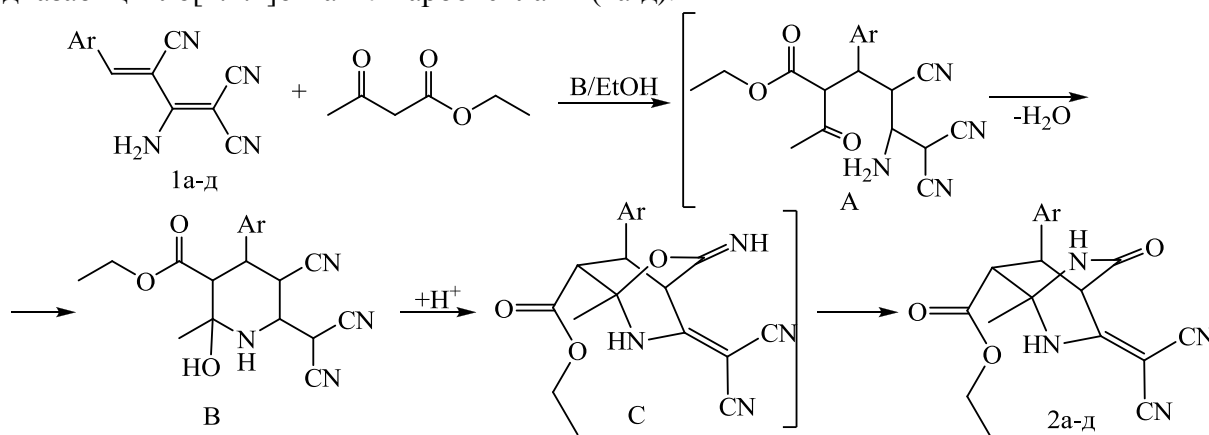
Магистр 1 года, старший преподаватель

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Чувашская Республика, Россия

E-mail: alekseeva.chem@mail.ru

Производные 2,6-диазацикло[2.2.2]октана мало изучены по сравнению, например, с изомерными им 2,7-диазацикло[3.2.1]октанами. Можно выделить два основных подхода к их получению: реакция 1,4-циклоприсоединения с использованием замещённых пиримидинов в качестве диенов [1] и взаимодействие малонамида с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами [2]. Второй метод предполагает первоначальное образование аддукта Михаэля, с последующим формированием тетрагидропиридинового цикла путем протекания внутримолекулярной циклизации карбонильной и амидной группы, и элиминированием молекулы воды. Образование диазациклов заканчивалось внутримолекулярным присоединением второй амидной группы по кратной связи дигидропиридина. Несмотря на всю простоту проведения эксперимента, метод не получил дальнейшего развития.

Было обнаружено, что в ходе взаимодействия арилиденпроизводных димера малонитрила (1а-д) с ацетоуксусным эфиром в присутствии основания в качестве катализатора были выделены этил 8-арил-3-(дицианометил)-1-метил-5-оксо-2,6-диазацикло[2.2.2]октан-7-карбоксилаты (2а-д).



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(г), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (д).

Образование соединений 2а-д происходит в результате последовательных превращений. На первом этапе взаимодействия, по-видимому, происходит образование аддукта Михаэля А, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию в производное тетрагидропиридина В. Далее происходит циклизация гидроксильной и нитрильной групп с образованием интермедиата С, в результате перегруппировки формируются диазациклы 2а-д. Строение соединений 2а-д доказано ИК, ЯМР 1H, спектроскопией, масс-спектрометрией и данными рентгеноструктурного анализа.

### Литература

1. Gotthardt, H; Blum, J. Synthese von 2,6-diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dionabkömmlingen und 2(1H)-pyridinonen. - Ein Beitrag zur Regiochemie und Stereospezifität 1,4-dipolarerercycloadditionen von pyrimidinium-4-olaten an Elektronenreiche und Elektronenarme Alkene // Chem. Ber. 1987, №120(1). p. 109-114.
2. Калме З.А., Лиепиньш Э.Э., Пелчер Ю.Э., Дубур Г.Я. Синтез и свойства 2,7-диазацикло[2.2.2]октан-3,8-дионов и -3,8-дитионов // Химия Гетероциклических Соединений. 1989, №5. с. 620-625.

Фотоциклизация 2-стирилгетероциклов как метод получения поликонденсированных гетероароматических соединений

Алиев Т.М.

студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет нефтегазохимии и химии полимерных материалов, Москва, Россия

e-mail: [a.tima@rambler.ru](mailto:a.tima@rambler.ru)

$\pi$ -Сопряженные органические соединения на основе гетероароматических систем привлекают существенное внимание в последнее время для потенциального использования в качестве полупроводников в органических полевых транзисторах (OFETs), органических светоизлучающих диодах (OLEDs) и фотогальванических элементах, а также в качестве биологически активных соединений, например, потенциальных противоопухолевых агентов. Получение поликонденсированных гетероароматических соединений химическим путем возможно только при осуществлении многостадийного синтеза. В данной работе была продемонстрирована возможность синтеза подобных соединений с использованием фотохимической электроциклической реакции из стирилзамещенных гетероциклов.

На первом этапе были разработаны методы получения 2-стирилзамещенных пиридина **1a**, пиразина **1c** и пиримидина **1b,1d**. Соединения **1b-d** получены конденсацией соответствующих 2-метилгетероциклов с вератровым альдегидом в присутствии *t*-BuOK в ДМФА с выходами до 53%. Для синтеза 2-(3,4-диметоксистирил)пиридина **1a** предложен двухстадийный метод, позволяющий получить продукт с суммарным выходом по двум стадиям 62%, что в 1.5 раза выше описанных в литературе.

С использованием оптической спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ проведены исследования фототрансформации **1a-d**.

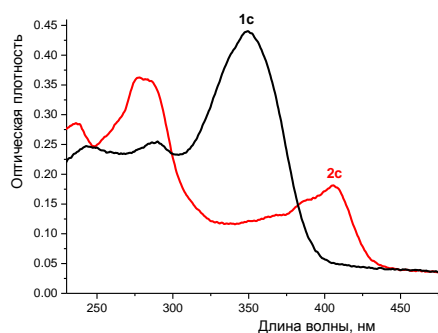
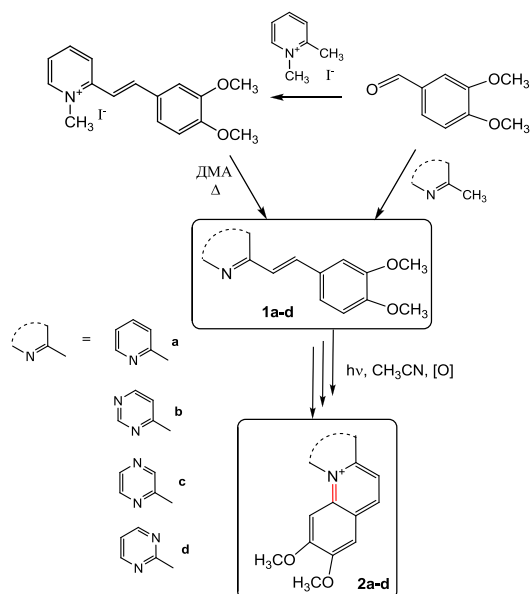


Рис.1. Спектры поглощения 2-стирилпиразина **1c** и его фотолита **2c** (облучение полным светом, 15 мин), MeCN, [1c] =  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.



Показано, что облучение нефилтрованным светом ацетонитрильных растворов субстратов приводит к протеканию фотохимической электроциклической реакции и образованию гетероароматических катионов **2a-d**. Несмотря на теоретическую возможность фотоциклизации **1a-c** с образованием C-C связи, во всех случаях было обнаружено образование связи C-N.

Работа выполнена в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН под руководством к.х.н. Гулаковой Е.Н. при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-93106) и Президиума РАН.

Синтез новых смешанных арсониево-иодониевых илидов

Алферова В.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический

факультет, Москва, Россия

E-mail: [v\\_alferova@mail.ru](mailto:v_alferova@mail.ru)

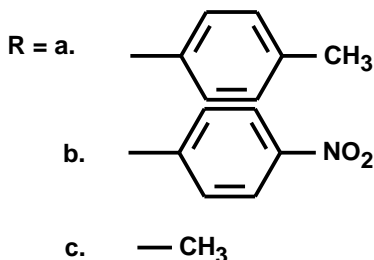
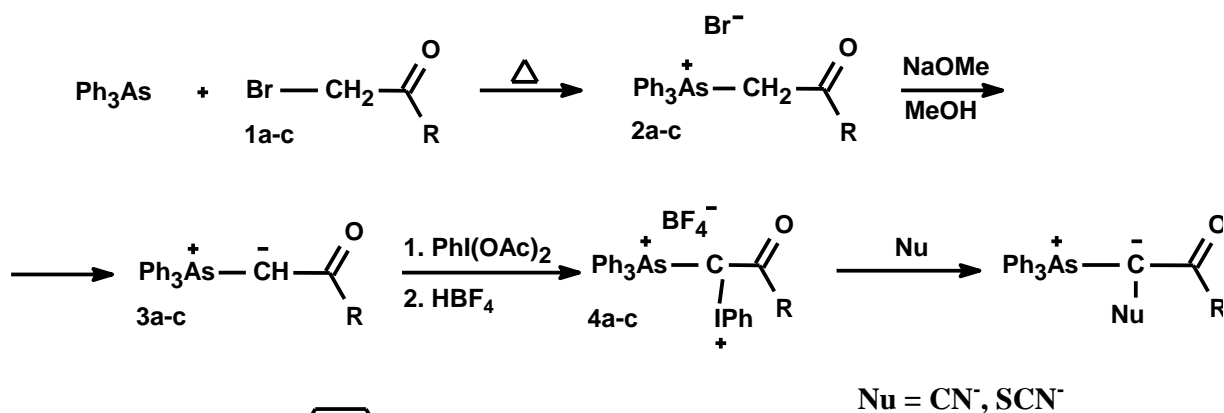
Смешанные арсониево-иодониевые илиды до настоящего времени являются практически неизученным классом соединений, представленными в литературе только двумя примерами<sup>1-3</sup>.

Нами осуществлен синтез ряда неописанных ранее смешанных арсониево-иодониевых илидов **4a-c** с различными заместителями при илидном атоме углерода и показана возможность замещения иодониевой группы на нуклеофил на примере взаимодействия с роданидом аммония и тетрабутиламмонийцианидом.

Литература

1. Deng G. A novel synthesis of  $\alpha$ -thio- and seleno- arsonium ylides via the mixed iodonium-arsonium ylides. // J. Chem. Research. 2002. P.558-559.
2. Huang Z.-Z., Yu X.-C., Huang X. Tandem reaction of  $\alpha$ -hypervalent iodo functionalized phosphonium and arsonium ylides as umpolung reagents. // Tetrahedron Letters. 2002. V.43. P.6823-6825.
3. Huang Z., Yu X., Huang X.  $\alpha$ -hypervalent functionalized phosphonium and arsonium ylides and their tandem reactions as umpolung reagents. // J. Org. Chem. 2002. V.67. P.8261-8264.

Иллюстрации



**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУРАН-2-ОНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРИЛАМИ**

*Аниськова Татьяна Владимировна*

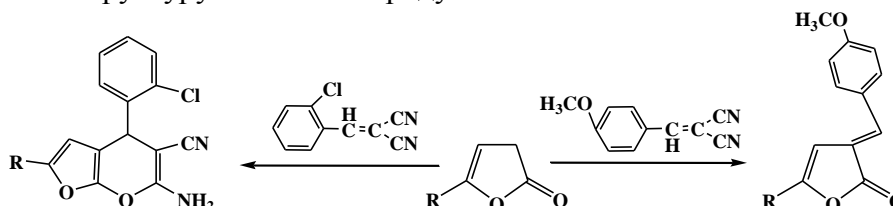
*Доцент, к.х.н.*

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского*

*Институт химии, Саратов, Россия*

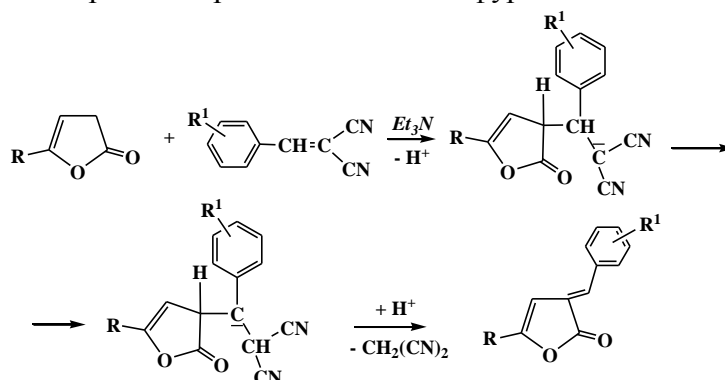
*E-mail: aniskovatv@mail.ru*

5-R-3Н-Фуран-2-оны являются многоцентровыми, доступными субстратами для получения различных гетероциклических систем. Ранее изучено взаимодействие фуранонов с непредельными нитрилами, активированными электроноакцепторными заместителями, с образованием фуропирановых систем в результате присоединения по Михаэлю и дальнейшей гетероциклизацией. В данной работе исследовано влияние заместителей на структуру конечного продукта.



Взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с 2-(4-метоксибензилиден)малоно-нитрилом проводилось при нагревании в растворе диметилсульфоксида, в присутствии каталитических количеств триэтиламина в течение 4 часов.

Показано, что при использовании непредельного нитрила, содержащего в своем составе электронодонорный заместитель, фуропирановые системы не образуются, а наблюдается образование известных ранее 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов.



Вероятно, в данном случае первоначально, под действием триэтиламина происходит активация фуран-2-онов с дальнейшим присоединением непредельного нитрила по Михаэлю. Илденный обмен и элиминирование молекулы динитрила малоновой кислоты приводит к образованию конечного продукта реакции.

Структура полученных соединений подтверждена с привлечением данных элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

***Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-2054.2011.3. и РФФИ 10-03-00640-а***

Научный руководитель – д.х.н., профессор Егорова Алевтина Юрьевна



**Конформационный анализ производных  
2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола**  
**Антонова Екатерина Алексеевна**

*студентка*

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
факультет биологии экологии, Ярославль, Россия  
katya\_antonowa@mail.ru*

Представляемая работа является частью комплексного исследования 1,3,4-оксадиазолов, которые находят широкое применение в качестве полупродуктов и мономеров для полимерных, люминесцирующих, фотопроводящих материалов, химических реактивов, других гетероциклических соединений, что обуславливает необходимость изучения их строения и свойств [1-2].

Влияние на реакционную способность органических соединений оказывает не только наличие функциональных групп, но и устойчивость той или иной конформации молекулы. Поэтому целью данной работы: было изучение конформационного многообразия производных 2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола.

Для изучения электронного и пространственного строения 2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола и его производных было проведено квантово-химическое моделирование его структуры в газовой фазе полуэмпирическим методом PM3 в рамках программы Firefly v. 7.1.G [3-4]. Применение данного метода требует незначительных затрат процессорного времени, дает хорошие результаты для соединений, в которых присутствуют различные типы гетероатомов.

Структура наиболее устойчивых конформеров была получена путем сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы 2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола и его 5,5'-диарилзамещенных ( $Ar = Ph, 2-Cl-5-NO_2-C_6H_3$ ) при вращении фрагментов молекулы вокруг центральной связи  $C_2-C_3$  (рис.).

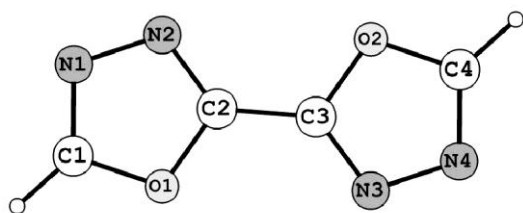


Рис. Молекула  
2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола

В результате теоретического конформационного анализа были получены геометрические параметры трех основных конформеров для всех исследованных соединений. На основе анализа полученной ППЭ сделаны выводы об относительной устойчивости той или иной конформации.

Величины длин связи, валентных, двугранных углов и зарядов на атомах сопоставлены с известными экспериментальными данными.

### **Литература**

Claude Rullière, Jean-Claude Rayez. Lasing Ability of Naphthyl 1,3,4-oxadiazole Molecules in Relation with Their Structures: Application to the Design of New UV Dye Laser // Appl. Phys. -1976. - № 11. P. 377-382.

Francesco A. Bottino, Anna Rosa Cinquegrani, Giovanna Di Pasquale, Alice Orestano, Antonino Pollicino. Synthesis and Characterization of New Copoly(aryleneether)s Containing Naphthalene or Naphthalene/1,3,4-Oxadiazole Units // Polymer Bulletin. – 2003. – Vol. 51. – P. 31-38.

Stewart J.J.P. // J.Comput. Chem. 1989. Vol. 10. №2. P. 209-220, 221-264

Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

Реакция деалкилирования 1,2,4-триазолопиримидинов в мягких условиях

Астахов<sup>1</sup> А.В., Чернышев<sup>2</sup> В.М.

<sup>1</sup>Научный сотрудник, кандидат химических наук

<sup>2</sup>Доцент, докторант, кандидат технических наук

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),

Новочеркасск, Россия

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

В докладе представлены данные о необычной реакции деалкилирования хлоридов 2-алкил-1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидинов, протекающей при 80 °С в этаноле без катализаторов. В качестве продуктов этой реакции нами выделено соединение **3** с выходом до 80 % (рис. 1). По-видимому, соединение **1** подвергается перегруппировке Димрота с образованием более термодинамически стабильного хлорида 2-амино-1-алкил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-1-ония (**2**). Затем, вследствие стерического отталкивания метильной и алкильной групп, происходит отщепление алкильной группы (рис. 1) и стабилизация триазоло[1,5-*a*]пиримидиновой системы. Низкая основность и плохая растворимость в реакционной массе соединения **3** приводит к его кристаллизации в форме свободного основания.

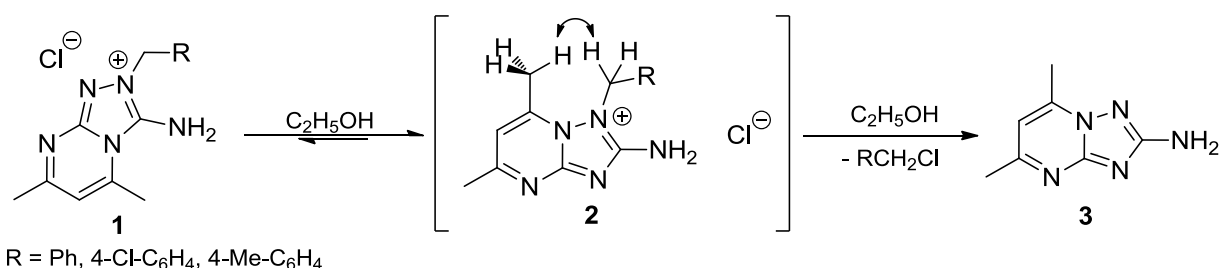


Рис. 1

Проведение дополнительного исследования реакционной смеси методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 с масс-селективным детектором MSD 5975С установлено, что эта реакции протекает за счет нуклеофильного замещения алкильной группы с образованием бензилхлоридов в качестве основного продукта. На хроматограмме также зафиксированы примеси бензилэтилового эфира и следы бензилового спирта.

В докладе также обсуждается влияние заместителя в триазольном цикле на направленность перегруппировок *N*-замещенных триазолопиримидинов, а также особенности спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C этих соединений и применение корреляционной спектроскопии ЯМР для установления структуры изомерных триазолопиримидинов. Приводятся данные квантово-химических исследований термодинамической стабильности изомерных солей *N*-замещенных 1,2,4-триазолопиримидинов.

Данные исследования проводились при использовании оборудования Центра коллективного пользования НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Южно-Российского государственного технического университета (НПИ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК П1297).

Синтез и изучение свойств N-гидроксиимидазолов и их магниевых комплексов

Бабенко Михаил Андреевич, Никитина Полина Андреевна

Студент, аспирант

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

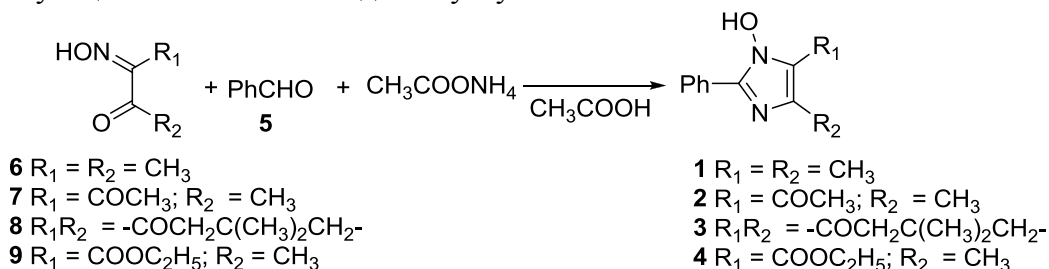
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов,

Москва, Россия

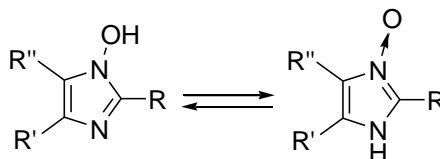
E-mail: [Mikle23@yandex.ru](mailto:Mikle23@yandex.ru), [polinandrevna@yandex.ru](mailto:polinandrevna@yandex.ru)

N-Гидроксиимидазольный фрагмент входит в состав многих биологически-активных соединений; N-гидроксиимидазолы являются ценными промежуточными продуктами, но их структурные и физико-химические свойства изучены сравнительно мало.

В рамках данной работы были синтезированы четыре 2-фенилзамещенных N-гидроксиимидазола **1-4** конденсацией бензальдегида **5**, ацетата аммония и соответствующего оксима **6-9** в ледяной уксусной кислоте.



Предполагается [1], что N-гидроксиимидазолы существуют в двух таутомерных формах:



Проведенные нами спектральные исследования подтверждают это. Наличие N-оксидной и N-гидрокси- форм прослеживается на UV/Vis спектрах в ацетонитриле в виде уширенных, несимметричных полос поглощения. Отнесение полос к различным таутомерам сделано на основании квантово-химических расчетов.

Наличие двух таутомеров подтверждается также характером изменения спектров поглощения при переходе к ионизированным формам соединений, которые были получены добавлением в исследуемый раствор кислоты (CF<sub>3</sub>COOH) или сильного основания (DBU). Примечательно, что добавление более слабого основания (DABCO) не приводит к изменению характера спектра поглощения, что свидетельствует о низкой кислотности гидроксильной группы.

Взаимодействие N-гидроксиимидазолов **2-4** с перхлоратом магния в ацетонитриле приводит к образованию устойчивых магниевых комплексов, которые были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными <sup>1</sup>H ЯМР, UV/Vis спектроскопии, а также температурой плавления и элементным анализом. Строение полученных комплексов обсуждается.

### Литература

1. Chua S.O., Cook M.J., Katrizky A.R. The Tautomerism of Heteroatomic Compounds with Five-membered Rings. Part XII. The Imidazole 3-Oxide versus 3-Hydroxy[3H]imidazole equilibrium // *J. Chem. Soc. (B)*. **1971**. P. 2350.

Авторы выражают благодарность своим руководителям: доц., к.х.н. Ткачу И.И. и проф., д.х.н. Перевалову В.П., а также н.с. Колдаевой Т.Ю.

Новый подход к синтезу 2,8-дизамещенных гликольурилов

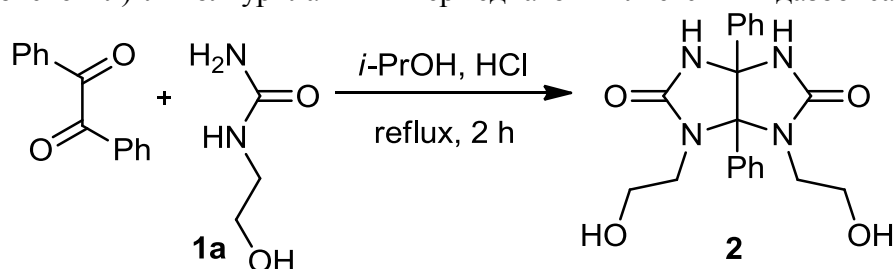
Баранов В.В., Антонова М.М.

Сотрудник

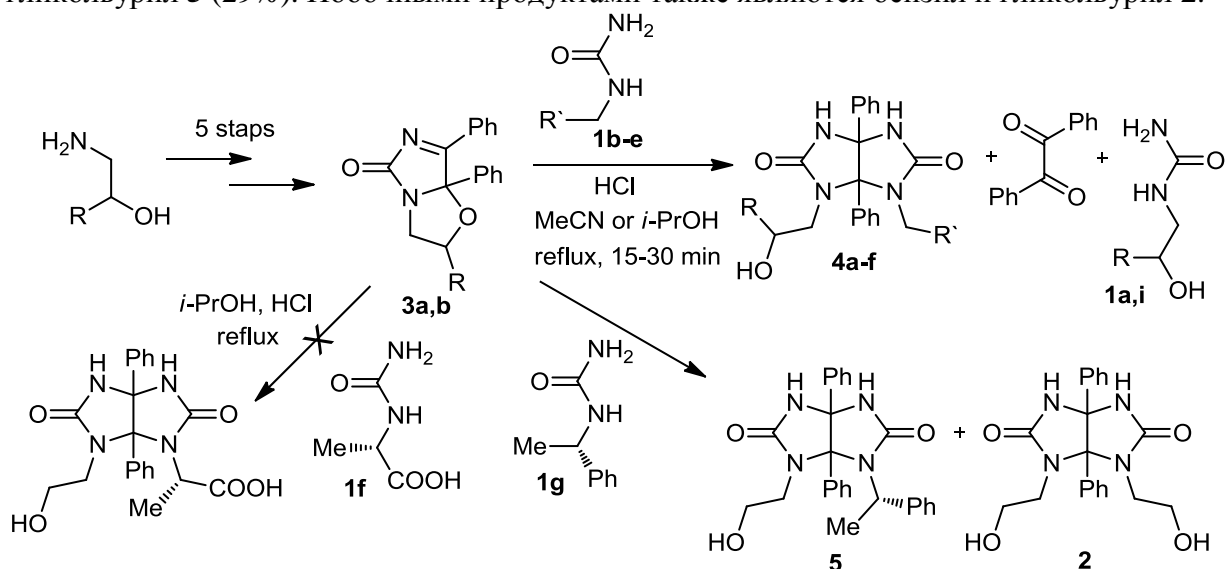
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
лаборатория азотсодержащих соединений, Москва, Россия

E-mail: Ase1313@mail.ru

Ранее нами было обнаружено, что реакция бензила с этанолмочевинной **1a** в изопропанол в присутствии соляной кислоты протекает с образованием исключительно 2,8-ди(2-гидроксиэтил)гликольурила **2** и интермедиатом является имидазооксазол **3a**.



Для расширения границ этого подхода к синтезу 2,8-дизамещенных гликольурилов мы разработали методы синтеза соединений **3a,b** и исследовали реакции их конденсации с различными монозамещенными мочевинами **1b-h**. При использовании мочевины **1b-e** в конденсациях с имидазооксазолом **3a** получены 2,8-дизамещенные гликольурилы **4a-d** (выход 16-97%), а из мочевины **1b,c** и соединения **3b** – гликольурилы **4e,f** (60-64%), и продукты гидролиза **3a,b** – бензил и соответствующие мочевины **1a,i**. С N-(S)-карбамоилаланином **1h** в аналогичных условиях целевых гликольурилов в реакционных массах не найдено. Продуктами реакции являются гидантоин и бензил, образующиеся за счет циклизации кислоты **1f** и гидролиза соединений **3a,b** соответственно, а в случае использования **3a** также и образование гликольурила **2**. В реакции конденсации соединения **2a** с оптически чистой (S)-1-(1-фенилэтил)мочевинной **1g** образуется один гликольурил **5** (29%). Побочными продуктами также являются бензил и гликольурил **2**.



**3** R=H (**a**), Me (**b**).

**1,4** R=H, R'=H (**1b,4a**), COOH (**1c,4b**), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH (**1d,4c**), CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**1e,4d**),

**4** R=Me, R'=H (**e**), COOH (**f**).

Строение полученных соединений подтверждено элементным анализом, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопией, а так же масс-спектрометрией.

Автор выражает признательность д.х.н. доценту Кравченко А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

**Синтез некоторых производных 2-этоксикарбонил-5-фенилиндола**

**Барбакадзе Нана Нодаровна**

*Кандидат наук*

*Тбилисский государственный университет имени Ив. Джавахишвили,*

*Факультет точных и естественных наук, Тбилиси, Грузия*

*E-mail: [nana\\_barbakadze@yahoo.com](mailto:nana_barbakadze@yahoo.com)*

Производные индола обладают многообразием биологической, фармакологической и фотохимической активности [1-4]. Среди них, одну из самых интересных групп составляют арилиндолы и их производные.

С целью получения веществ интересных для исследования биологической активности, фоточувствительности и других полезных свойств, нами проведены некоторые превращения сложноефирной группы 2-этоксикарбонил-5-фенилиндола (1) (схема 1). На основе хлорангирида 5-фенилиндол-2-ил-карбоновой кислоты (3) синтезирован ряд гидразидов и амидов (5-9) (схема 2).

Схема 1

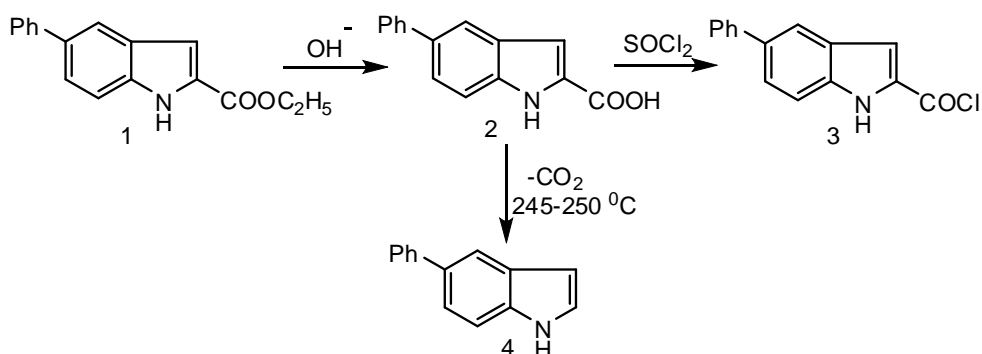
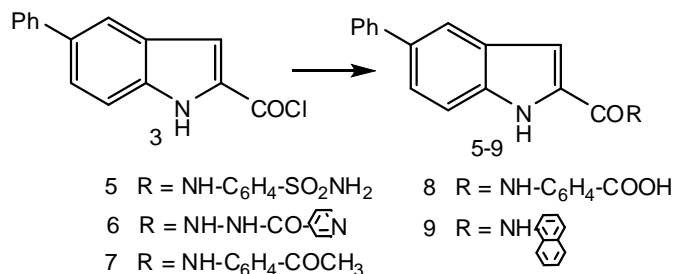


Схема 2



**Литература**

1. Chalut K. J.; Ostrander J. H.; Giacomelli M. G.; Wax A. Light Scattering Measurements of Subcellular Structure Provide Noninvasive Early Detection of Chemotherapy-Induced Apoptosis // *Cancer Research*. 2009, vol. 69, pp. 1199-1204.
2. El-Gendy A. A., El-Banna H. A. Synthesis and antihypertensive activity of certain Mannich bases of 2-ethoxycarbonylindoles and 5H-pyridazino[4,5-b]indoles // *Arch. Pharm. Research*. 2002, vol.24, № 1, pp. 21-26.
3. Radler R. W., Milsons R. P., Bergfiord J. A. Two phase electro photographic materials // Патент 2 249 028 (CL G 03g) ФРГ. *Chem. Abstr.* 1973, vol. 79, ref 85667в.
4. Strohmeier J., Von Angerer E. Synthesis and Estrogen Receptor Affinity of 2,3-Diarylindoles // *Arch. Pharm.*, 1987, vol. 320, pp. 407-417.

Взаимодействие 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонов с N-нуклеофилами

Бардасов И.Н., Каюков Я.С.

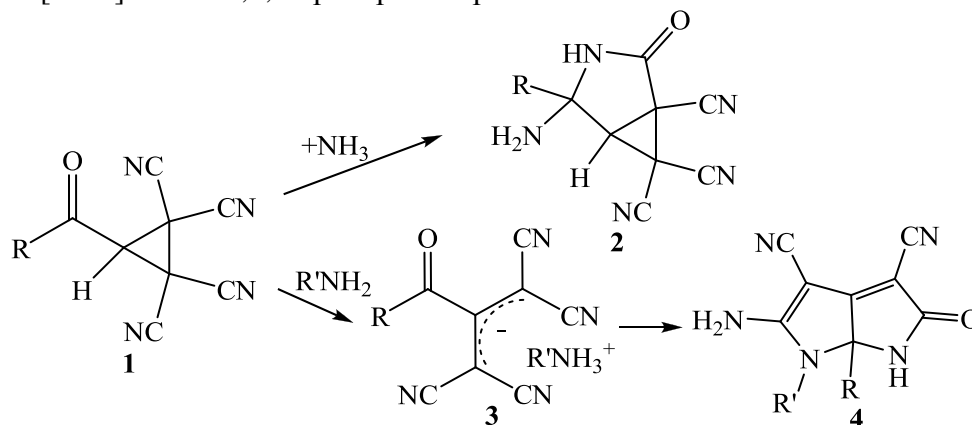
Старший преподаватель, к.х.н., доцент к.х.н.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,

химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

kaikovyakov@mail.ru

Взаимодействие 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонов **1** с нуклеофильными реагентами приводит к образованию различных по строению и функциональному оформлению гетероциклических соединений. Так при взаимодействии со спиртами в присутствии соответствующих алкоголятов образуются производные дигидрофурана, с оксимами кетонов – циклопропа[с]пирролина [1], с гидроксидом натрия – пирроло[3,4-с]пиридина [2], с гидразингидратом - пирроло[3,4-с]пиридазина [3]. Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили взаимодействие тетрацианоциклопропилкетонов с аммиаком и первичными аминами. Было установлено, что реакция ацилциклопропанов **1** с водным раствором аммиака идет с сохранением трехчленного цикла, и с выходами 69-87% образуются 4-алкил-4-амино-2-оксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,6,6-трикарбонитрилы **2**.



Соединения **1**, реагируют с аминами с раскрытием трехчленного цикла. Это, по-видимому, связано с тем, что первичные амины более сильные основания, чем аммиак. В ходе кислотно-основного взаимодействия генерируется циклопропильный анион, который в результате электроциклической реакции превращается в пропенид. В случае если оба заместителя R и R<sup>1</sup> объемные реакция заканчивается с образованием 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопренида алкиламмония **3**. В других случаях происходит присоединение амина с последующими гетероциклизациями приводя в итоге к образованию с выходами 71-84% соответствующих 5-амино-6,6а-диалкил-2-оксо-1,2,6,6а-тетрагидропирроло[2,3-*b*]пиррол-3,4-дикарбонитрилов **4**.

Строение синтезированных соединений **2-4** установлено методами ИК, <sup>1</sup>H ЯМР, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

### Литература

1. Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. Синтез 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонов и взаимодействие их с O-нуклеофилами // Журн. органич. химии.- 2009.- Т 45.- Вып. 9.- С. 1340-1351.
2. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Насакин О.Е. Одностадийная трансформация тетрацианоциклопропилкетонов в производные пирроло[3,4-с]пиридина // Журн. органич. химии.- 2010.- Т 46.- Вып. 8.- С. 1263-1264.
3. Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Насакин О.Е., Еремкин А.В., Тафеенко В.А. Взаимодействие тетрацианоциклопропилкетонов с гидразингидратом // Журн. органич. химии.- 2011.- Т 47.- Вып. 5.- С. 717-722.

Синтез новых фосфорорганических ароматических аминов, содержащие пространственно-затрудненные фенольные фрагменты

Бадрутдинов А.К.<sup>1</sup>, Шаехов Т.Р.<sup>2</sup>, Гибадуллина Э.М.<sup>2</sup>

Студент

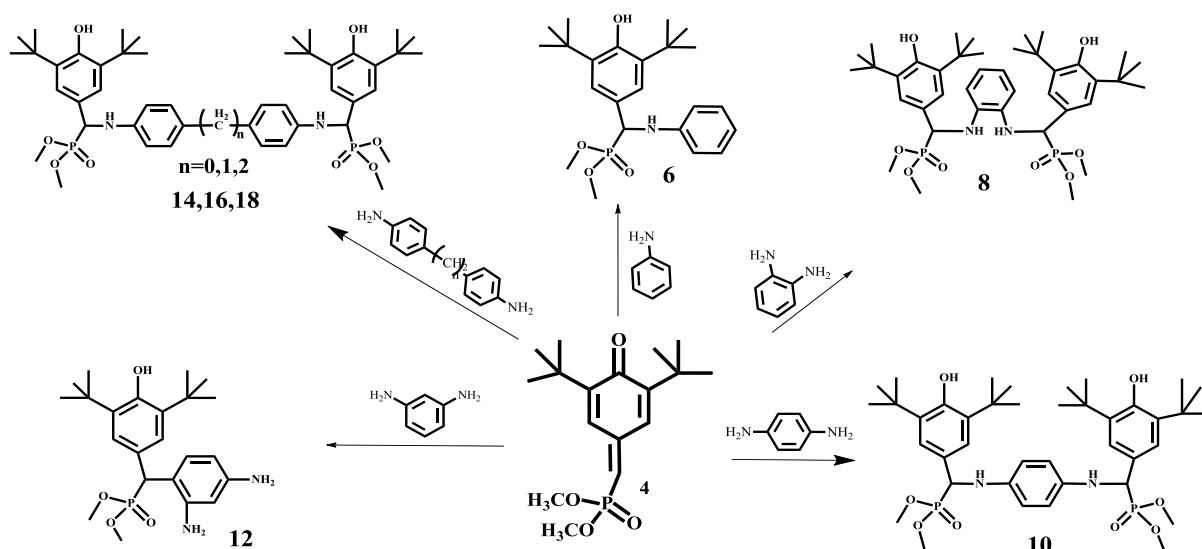
<sup>1</sup>Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет»,  
Казань, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

E-mail: [elmirak@iopc.ru](mailto:elmirak@iopc.ru)

Пространственно-затрудненные 2,6-диалкилфенолы представляют класс известных, широко применяемых фенольных антиоксидантов. В последние десятилетия одной из основных тенденций в развитии ассортимента антиоксидантных добавок является создание полифункциональных или гибридных антиоксидантов, молекулы которых содержат комбинации нескольких реакционных центров, ингибирующих окисление. Подобные гибридные соединения потенциально способны проявлять «внутримолекулярный» синергический антиокислительный эффект. Введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов в ароматические аминные производные может быть перспективным способом повышения их антиоксидантной активности.

Цель работы - разработка синтетических подходов к получению широкого круга фосфорорганических ароматических аминов. Для достижения поставленной задачи, мы исследовали взаимодействие диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиденметилфосфоната **1** с ароматическими аминами. Реакции протекают с образованием продуктов N-бензилирования. Направление реакции диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиденметилфосфоната с о-, м-, п-фенилендиаминами, определяется природой ароматического амина и приводит к образованию либо продуктов ароматического электрофильного замещения или продуктов нуклеофильного присоединения. В ряду дианилиновых производных образуются лишь продукты присоединения **14,16,18** по двум аминогруппам.



Строение синтезированных соединений доказано методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрией (MALDI-TOF), состав подтвержден данными элементного анализа.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 г.г.», гос.контракт № П837.

Синтез новых производных пиразола на основе алленов с фталимидным фрагментом

Батыршин И.Р.<sup>1</sup>, Юмабаева В.М.<sup>2</sup>, Сахаутдинов И.М.<sup>1</sup>

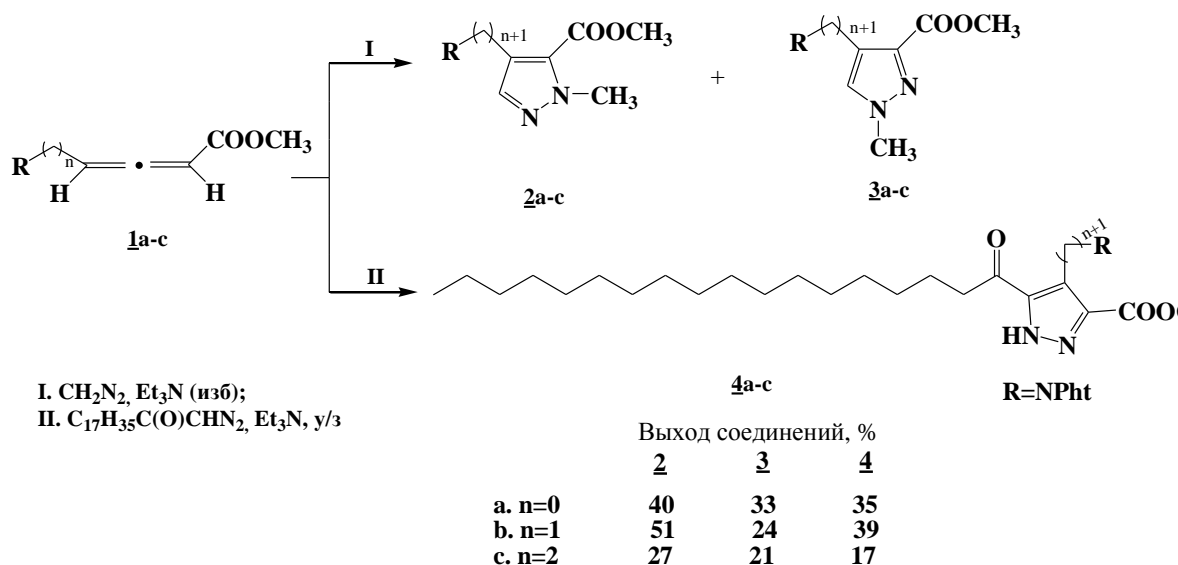
аспирант; магистрант; научный сотрудник, к.х.н.

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВПО Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: [Batyrshin\\_ilnur@mail.ru](mailto:Batyrshin_ilnur@mail.ru)

Производные пиразола находят широкое применение в медицине в качестве противодиабетических, противовирусных, противомикробных, антибактериальных и противоопухолевых препаратов [1]. Эти гетероциклы также перспективны в качестве катализаторов, молекулярных магнитных устройств, сенсоров и т. п. [2]. Одним из эффективных подходов к синтезу замещенных пиразолов является реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения диазопроизводных к непредельным соединениям. Нами исследовано взаимодействие аллена (**1**) с избытком диазометана, а также диазокетона стеариновой кислоты под ультразвуковым воздействием. В качестве катализатора этих реакций использовали триэтиламин. В результате реакции образовались производные пиразола (**2,3,4**), содержащие фталимидный фрагмент.



Структура полученных соединений установлена физико-химическими методами анализа.

### Литература

1. Talaat I. El-Emary. Synthesis of Newly Substituted Pyrazoles and Substituted Pyrazolo[3,4-b]pyridines Based on 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazole. //Journal of the Chinese Chemical Society, 2007, 54, pp. 507-518
2. I. Schepetkin, A. Potapov, A. Khlebnikov et al. Decomposition of reactive oxygen species by copper(II) bis(1-pyrazolyl)methane complexesmethane complexes. //Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2006, vol. 11, № 4, pp. 499–513.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ –3756.2010.3.

<sup>2</sup> Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Галину Ф.З. за помощь в подготовке тезиса.



Синтез 8-амино-1-имино-6-морфолин-4-ил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилов

Беликов М.Ю., Липовская И.В.

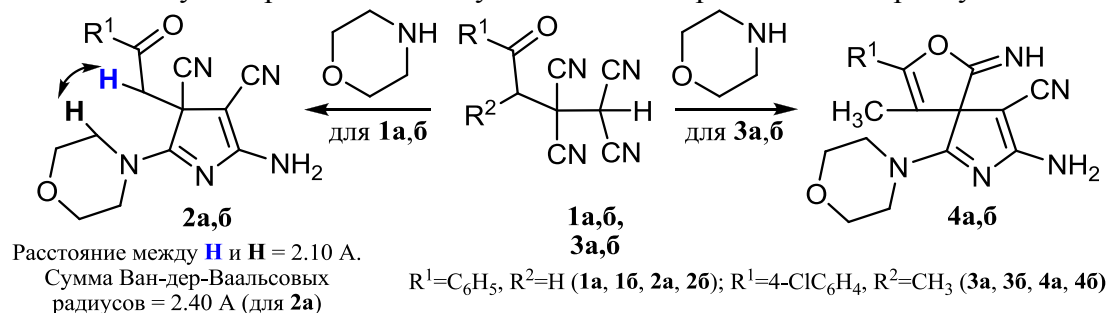
Кандидат химических наук

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

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

Недавно нами впервые было показано, что синтез 3*H*-пирролов возможен исходя из соединений, содержащих вицинальный динитрильный фрагмент [1,2]. Данные процессы продемонстрированы на примерах взаимодействия 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с *N*-нуклеофилами. Интерес к разработке методов синтеза 3*H*-пирролов связан с ограниченностью способов их получения, с потенциально широкими синтетическими возможностями данных соединений, а также наличием различной биологической активности для известных представителей 3*H*-пирролов.

Как было показано в работе [2], в структуре **2б**, полученной взаимодействием тетрацианоэтилированного ацетофенона **1а** и морфолина, по данным РСА имеется несвязевое напряжение, вызванное взаиморасположением протона *NCH*<sub>2</sub>-звена морфолина и водородным атомом метиленового звена при карбонильной группе, расстояние между которыми меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов.



Исходя из этих данных нами было сделано предположение, что при замене одного водорода в *CH*<sub>2</sub>*CO* фрагменте на алкильный заместитель в гипотетических морфолинзамещенных пирролах типа **2**, могут проходить дальнейшие превращения, так как в этом случае должно возрастать стерическое напряжение. Данное предположение подтверждается превращениями тетрацианоэтилированных пропиофенонов **3а,б** под действием морфолина, в результате чего были синтезированы 8-амино-1-имино-6-морфолин-4-ил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилы **4а,б**.

Методами ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии соединения **4а,б** удалось зафиксировать в виде диастереомерной смеси при нормальной температуре. Данный факт может быть обусловлен различной конфигурацией *N*-незамещенной иминогруппы.

## Литература

1. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Липовская И.В., Еремкин А.В., Насакин О.Е. Синтез 5-амино-3*H*-пиррол-3,4-дикарбонитрилов на основе тетрацианоэтилированных жирноароматических кетонов // Журнал органической химии. 2011. №9. С.1401-1402.
2. Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Nurieva E.V. Reaction between 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles and morpholine: regioselective synthesis of 5-amino-2-(morpholin-4-yl)-3-(2-oxoalkyl)-3*H*-pyrrol-3,4-dicarbonitriles // Tetrahedron Letters. 2011. №48. P. 6407-6410.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0160 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

**КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА –  
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ**

*Белоус Елизавета Александровна*

*Студент*

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

*E-mail: [www.belka15@mail.ru](mailto:www.belka15@mail.ru)*

Среди большого множества бактерицидных препаратов особое место занимают катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ). Эти соединения отличаются широким спектром бактерицидного действия, низкими действующими концентрациями, сравнительно малой токсичностью, отсутствием неприятного запаха. Все это стимулирует разработку методов синтеза катионных бактерицидов на основе доступного сырья, изучение их свойств и областей применения.

Получены новые КПАВ – четвертичные соли аммония на основе аминотетилных производных ферроцена, различающиеся природой и длиной алкильного радикала. Соединения получены взаимодействием N,N-диметиламинометилферроцена с алкилгалогенидами в ацетонитриле.

Синтезированные новые соединения представляют интерес не только с практической точки зрения как бактерициды, но и являются удобными моделями изучения влияния ферроценильного ядра на соседние реакционные центры. Исследование коллоидно-химических свойств водных растворов ферроценилсодержащих КПАВ указывает на их мицеллярную природу и подтверждает общее положение роли гидрофобного радикала на такие свойства ПАВ, как снижение поверхностного натяжения и критическую концентрацию мицеллообразования.

Антимикробная активность синтезированных соединений изучена в отношении шести видов микроорганизмов в сухом виде и в растворе. Показано, что ферроценилметилные производные обладают большей активностью в растворе и по активности приближаются к эталону – хлориду бензалкония. В отличие от эталонного ПАВ эти соединения одинаково активны как к грамм-положительным, так и грамм-отрицательным микроорганизмам. Существенного влияния длины радикала на бактерицидные свойства не выявлено. Полученные в результате исследований новые данные способствуют решению важных теоретических вопросов как в химии ферроцена, так и в химии ПАВ.

(+)-Камфен в реакциях с бифункциональными тиолами

Бодров Андрей Вениаминович

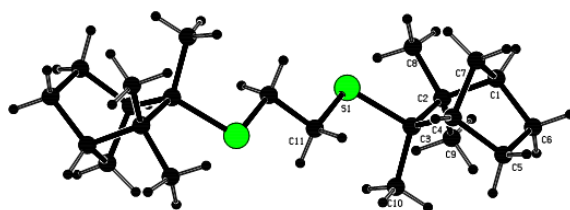
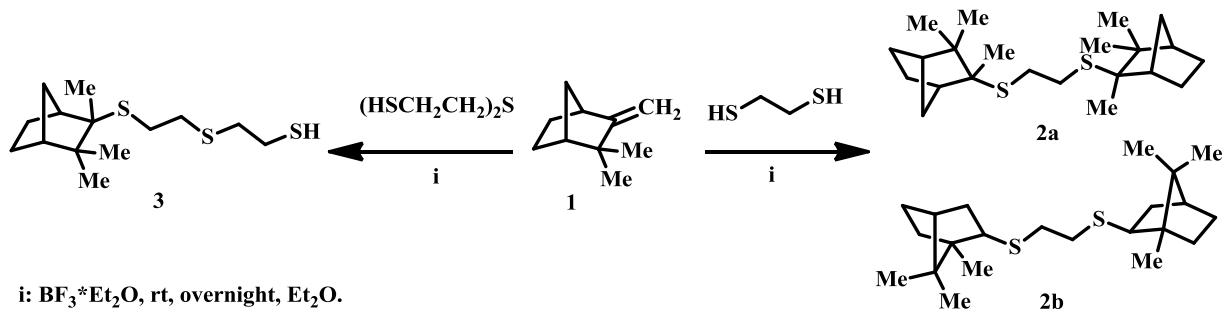
Аспирант

Казанский государственный медицинский университет, фармацевтический факультет, кафедра общей и органической химии, Казань, Россия

E-mail: avbodroff@gmail.com

В продолжение исследований по электрофильному присоединению серосодержащих реагентов к терпенам, нами было изучено взаимодействие (+)-камфена **1** с бифункциональными тиолами – 1,2-этандитиолом и ди(меркаптоэтил)сульфидом в условиях катализа  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (соотношение терпен - тиол 2:1). Ранее нами было показано, что реакции камфена с тиолами протекают с образованием терпенсульфидов борнановой или камфеновой структуры [1, 2].

Сравнительные результаты реакций камфена с реагентами, содержащими две сульфгидрильные группы, оказались интересными в том плане, что в результате присоединения этандитиола, наряду с аддуктом **2a** с  $m/z$  366 камфеновой структуры, образуется соединение **2b** с  $m/z$  366 борнановой структуры в соотношении 3:2, соответственно. При этом, в реакции с ди(меркаптоэтил)сульфидом наблюдается сохранение исходного скелета молекулы с образованием индивидуального соединения **3** с  $m/z$  290.



Структура соединения **2a** по данным РСА.

Структура полученных соединений доказана при помощи методов 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и РСА.

### Литература

1. Никитина Л. Е. Каталитическое электрофильное присоединение меркаптопроизводных к камфену / Л. Е. Никитина, О. А. Шкуро, В. В. Племенков // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29. – Вып. 9. – С. 1794-1797.
2. Никитина Л. Е. Синтез серосодержащих монотерпеноидов: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.03 / Л. Е. Никитина; Казан. гос. мед. ун-т. – Казань, 2001. – 330 с.

Асимметрический синтез высокоактивного ингибитора PDE подтипа IVb

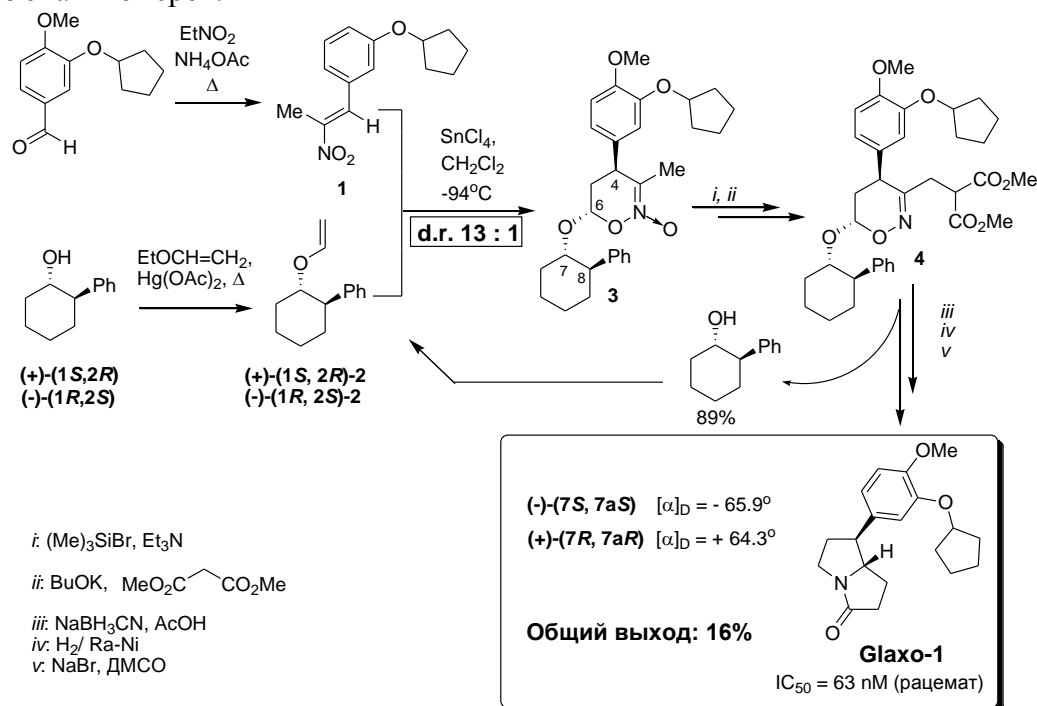
Бойко Ярослав Дмитриевич

Студент

Высший Химический Колледж Российской Академии Наук, Москва, Россия

E-mail: [yarboyko@hotmail.com](mailto:yarboyko@hotmail.com)

Ингибиторы фермента фосфодиэстеразы (PDE) подтипа IVb рассматриваются в качестве препаратов от заболеваний центральной нервной системы. Компанией GlaxoSmithKline было предложено соединение **Glaxo-1**, которое на несколько порядков активнее уже известных препаратов, используемых в фармацевтике. Биологическая активность **Glaxo-1** была измерена на рацемате, ввиду отсутствия подходов к его асимметрическому синтезу. Однако весьма вероятно, что биологической активностью может обладать лишь один из энантиомеров.



Нами впервые предложена стратегия асимметрического синтеза **Glaxo-1** в 9 стадий из доступного сырья: нитроэтана, изованилина и хирального 1,2-фенилциклогексанола. Ключевой реакцией синтеза является [4+2]-циклоприсоединение нитроалкена **1** к оптически активному виниловому эфиру **2**, приводящая к практически одному диастереомеру хирального нитроната. Продукт **3** подвергается силилированию и взаимодействию с диметилмалонатом калия с образованием дигидрооксазина **4**. Восстановление и декарбоксилирование интермедиата **4** приводит к целевому **Glaxo-1** и высвобождению хирального спирта. Таким путем были синтезированы оба энантиомера (+) и (-)-**Glaxo-1**, а также установлена абсолютная конфигурация стереоцентров в целевом продукте. На данный момент оба энантиомера проходят биологические исследования.

Литература

Alexey Yu. Sukhorukov, Yaroslav D. Boyko, Sema L. Ioffe, Yulia A. Khomutova, Yulia V. Nelyubina, Vladimir A. Tartakovskiy. Synthesis of PDE IVb Inhibitors. 1. Asymmetric Synthesis and Stereochemical Assignment of (+)- and (-)-7-[3-(Cyclopentyloxy)-4-methoxyphenyl]hexahydro-3H-pyrrolizin-3-one // *J. Org. Chem.*, 2011, No. 76, 7893-7900.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-00737-а) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1361.2011.3).

Synthesis of group 4 metallocenes containing indacene fragments

Ilya Borisov

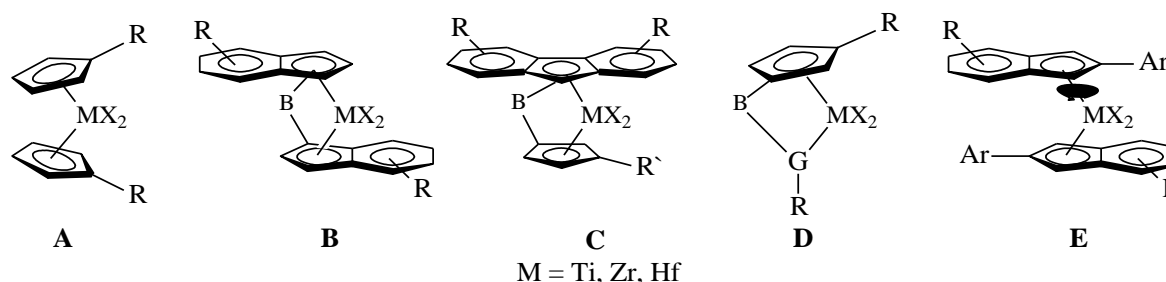
Post-graduate student

Moscow State University named after M.V.Lomonosov,

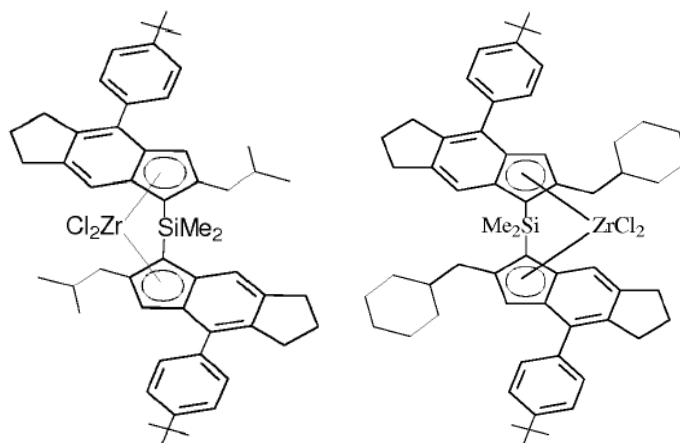
Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: aghal@yandex.ru

Metallocene catalysts have been used to manufacture polymers for many years. Countless academic and patent publications describe the use of these catalysts in olefin polymerization. Nowadays metallocenes are used in industry and different types of polyethylene and especially polypropylene are produced using cyclopentadienyl based or related catalytic systems with different substitution patterns. The most widely used types of metallocenes for olefin polymerization are given below:



All these compounds are used in special conditions and should meet several structural requirements to provide a formation of high quality polymers. What concerns bis-indenyl *ansa*-metallocenes (Type B), first synthesized and described by Britzinger in 1982, the presence of an aliphatic substituent in the second position and a substituted phenyl ring in the fourth position of indene fragments is desirable [1]. Several years ago it was shown that aromatic and non-aromatic rings attached to the indenyl fragments can improve the catalytic properties of a resulting metallocene [2]. The idea of our work was to synthesize metallocenes based on indacene fragments with different second position substituents to test its catalytic activity:



Literature

1. W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter. The First Example of an Ethylene-Selective Soluble Ziegler Catalyst of the Zirconocene Class. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1989**, 28(11), 1511.
2. W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus. The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts. // *Organometallics* **1994**, 13, 954.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ Si- И Ge-ЗАМЕЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ  
НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА

Булгаков Б.А.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>, Лактин В.Г.<sup>3</sup>, Казьмин А.Г.<sup>2</sup>, Филатова М.П.<sup>1</sup>,  
Крутько Е.Б.<sup>1</sup>, Финкельштейн Е.Ш.<sup>1</sup>

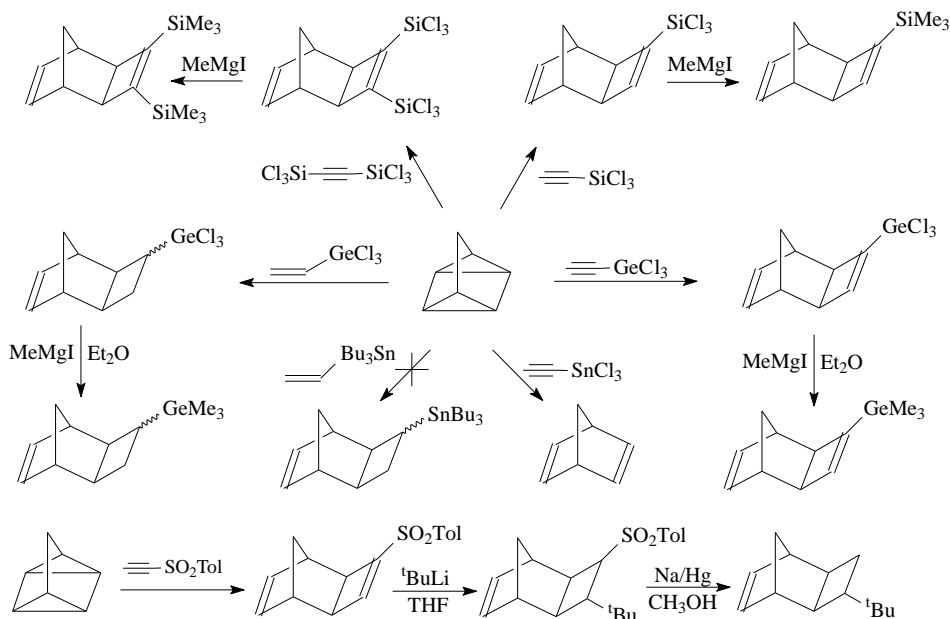
Аспирант.

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский просп., 29.

<sup>2</sup>ФГУП ГНЦ Научно-Исследовательский Физико-Химический институт им.  
Л.Я.Карпова, 105064, Москва, пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6

<sup>3</sup>Московская Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова, 119571,  
Москва, проспект Вернадского, дом 86  
E-mail: bulgakov@ips.ac.ru

Ранее мы показали, что Me<sub>3</sub>Si-замещенные поли(трициклононы) обладают перспективными газотранспортными характеристикам, сравнимыми с аналогичными параметрами известных высокопроницаемых полимеров [1]. Удобным способом получения трициклонононов является [2+2]-циклоприсоединение замещенного олефина к квадрициклану [2]. До наших работ [3], эта реакция не использовалась в химии еремнийорганических соединений. В данной работе мы расширили круг веществ, вводимых в реакцию с квадрицикланом, изучив реакционность ряда кремний-, германий- и оловосодержащих этиленов и различных ацетиленов [4].



Согласно схеме были получены продукты циклоприсоединения трихлорсилилацетиленов, винил- и этинилхлоргерманов к квадрициклану, а также проведено исчерпывающее метилирование этих продуктов реактивом Гриньяра. Полученные триметилсиллил- и триметилгермилтрициклононы и трициклононадиены оказались активными в аддитивной и метатезисной полимеризации.

1. Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V. and Finkelshtein E. // *Macromolecules*, 2010, 43 (17), pp 7165–7172.
2. Petrov V.A. // *Curr. Org. Synth.*, 2006, v.3 , pp.175-213.
3. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Finkelshtein E.Sh. // *Tetrahedron Letters*, 2011, 52 (46), 6091-6093.
4. Bulgakov B.A., Bermeshev M.V., Demchuk D.V., Lakhtin V.G., Kazmin A.G., Finkelshtein E.Sh. // *Tetrahedron*, 2012, 68 (9), 2166-2171.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.740.11.0338).

**Синтез и исследование свойств новых адамантилсодержащих изоцианатов**

***Бурмистров Владимир Владимирович***

*Аспирант*

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, кафедра «Химия и общая химическая технология», г. Волжский, Волгоградская область, Россия*

*e-mail: butov@volpi.ru*

В настоящее время широко исследована физиологическая активность производных адамантана, некоторые из них уже используются в качестве лекарственных препаратов. Биологическая активность этих соединений вызвана явно выраженной липофильной природой компактного каркасного углеводородного фрагмента.

Изоцианаты, содержащие адамантильный фрагмент, в первую очередь представляют интерес как синтоны для получения адамантилсодержащих аминов, являющихся ценными физиологически активными веществами – действующими компонентами противовирусных и антипаркинсонических препаратов.

В настоящее время актуальным является разработка малостадийных методов получения адамантилсодержащих изоцианатов. Данная задача может быть решена использованием 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) в реакциях с изоцианатами различного строения. Нами осуществлены реакции 1,3-ДГА с алифатическими моно- и диизоцианатами, ароматическими и адамантилсодержащими изоцианатами, протекающие в  $\alpha$ -положение метиленовой группы, связанной с изоцианатной группой. В кислотно-катализируемых реакциях 1,3-ДГА с ароматическими изоцианатами образуются *пара*-замещенные 1-адамантиларилизоцианаты. Кроме того, разработан усовершенствованный способ получения как известных, так и новых изоцианатов по реакции Курциуса.

На основе новых адамантилсодержащих изоцианатов осуществлен широкий спектр превращений с различными спиртами, аминами, C-N-кислотами. Кислотным гидролизом получены как новые, так и известные адамантилсодержащие амины, например, субстанции препаратов «Мемантин» и «Мидантан». Синтезированные карбаматы (уретаны) могут представлять интерес для изучения их биологической активности в качестве миорелаксантов и препаратов для кратковременного наркоза.

По реакции новых изоцианатов с адамантилсодержащими аминами, спиртами получены новые диадамантилсодержащие карбаматы и мочевины, представляющие интерес как объекты супрамолекулярной химии циклодекстринов.

1,3-Дизамещенные мочевины, получаемые из изоцианатов активно исследуются в качестве полупродуктов для синтеза ингибиторов растворимого эпоксида гидролазы. Их применяют в качестве нейромедиаторов, влияющих на кровяное давление и воспалительные процессы. Одним из важнейших параметров исследуемых соединений является их температура плавления и растворимость, влияющих на биодоступность соединений, которая для многих испытанных веществ была достаточно высока. Нами разработаны подходы в создании структур 1,3-дизамещенных мочевины, позволяющие существенно улучшить эти параметры. Получены новые 1,3-дизамещенных мочевины с низкими температурами плавления.

Компьютерный прогноз биологической активности показал что вероятный спектр биологического действия синтезированных соединений проявляется, в основном, в следующих видах биологической активности: анальгетической, иммуностимулирующей, иммуномодулирующей, ноотропной, противогриппозной, антидиабетической, психостимулирующей, антиишемической, спазмолитической и противовоспалительной. При этом все виды активности относятся к актуальным.

Нитрозирование гем-дигалогенциклопропанов – удобный подход к синтезу  
5-галогенизоксазолов

Виноградов А.А., Муродов Д. С.

Студент, аспирант

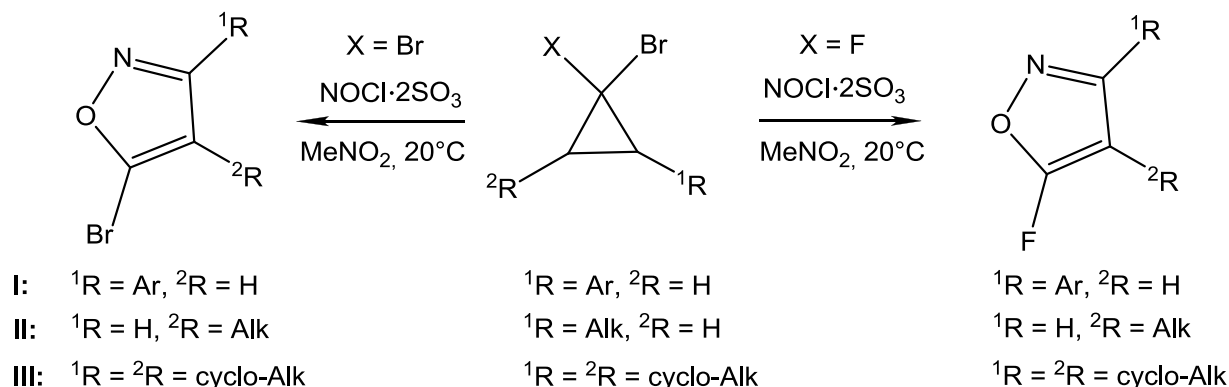
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: edu.a.vin@gmail.com

Изоксазолы — универсальные строительные блоки, находящие широкое применение в современном органическом синтезе [1]. Важной задачей является синтез изоксазольного фрагмента из простых и доступных реагентов с хорошими выходами. Этим условиям удовлетворяет реакция нитрозирования гем-дигалогенциклопропанов, поскольку исходные циклопропаны легко получаются из соответствующих алкенов по реакции Макоши. Используя этот подход, изоксазольное ядро можно синтезировать в две стадии функционализацией двойной связи.

В настоящей работе изучено нитрозирование гем-дибром- и гем-бромфторциклопропанов комплексом нитрозилхлорида с триоксидом серы, приводящее к образованию замещенных 5-галогенизоксазолов [2]. В случае бромфторциклопропанов превращение происходит хемоселективно с образованием исключительно 5-фторизоксазолов, что дает выход к получению ряда труднодоступных другими методами соединений.

В реакции исследовались гем-дигалогенциклопропаны различного строения. Установлено, что для арил-гем-дигалогенциклопропанов при наличии электроноакцепторных заместителей в арильном ядре нитрозирование протекает региоселективно и с хорошими выходами приводит к 3-арил-5-галогенизоксазолам. Для циклопропанов, содержащих донорные заместители, реакция осложняется протеканием конкурирующих процессов.



Нитрозирование алкилзамещенных гем-дигалогенциклопропанов в аналогичных условиях приводит к образованию смеси региоизомерных 3-алкил- и 4-алкил-5-галогенизоксазолов в соотношении 1:2 с высокими выходами. Реакция с гем-дигалогенциклопропанами ряда бицикло[n.1.0]алкана (n = 3-5) протекает региоселективно с образованием бициклических изоксазолов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 11-03-00707-а и Президиума Российской Академии Наук (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

Литература

1. Baraldi, P.G.; Varco, A.; Benetti, S.; Pollini, G.P.; Simoni, D. *Synthesis*, **1987**, 857.
2. Зык Н.В., Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Чижов А.О., Зефилов Н.С., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, 321.



**Разработка метода синтеза 2-незамещенных 1-арил-4-ацетилимидазолов**

*Возняк Алена Игоревна, Митянов Виталий Сергеевич*

*Студент, аспирант*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов,*

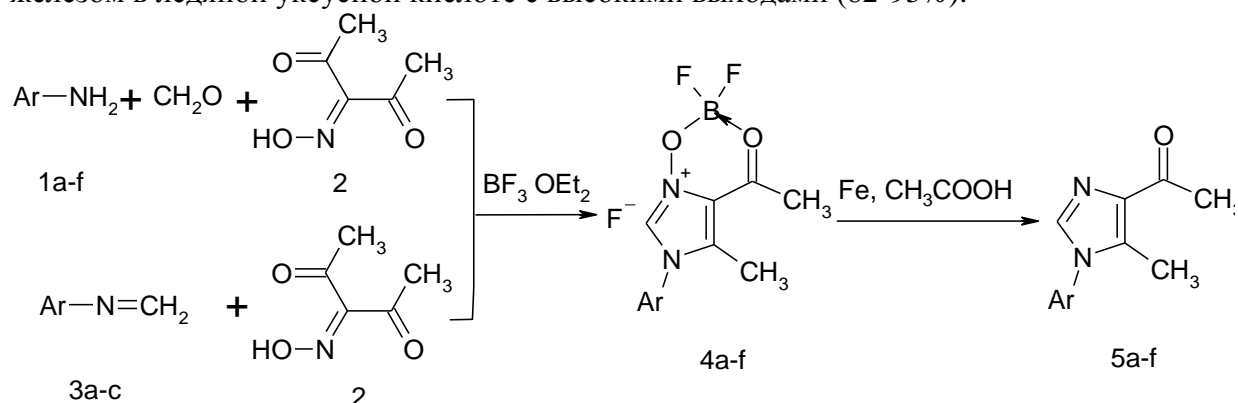
*Москва, Россия*

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

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза 1-арил-4-ацетилимидазолов, не имеющих заместителей в положении 2. Наиболее перспективным представляется получение этих соединений в виде N-оксидов и последующее их восстановление.

N-Оксиды имидазола, не замещенные по положению 2, не стабильны и быстро перегруппировываются в имидазол-2-оны, как правило, уже в процессе циклизации. Мы предположили, что стабилизировать N-оксиды 2-незамещенных имидазолов, можно, связав их в какой-либо комплекс или в виде N-алкокси- или N-ацилокси-производных, получаемых исходя из  $\alpha$ -алкокси- ( $\alpha$ -ацилокси)- иминокетонов. Препаративно наиболее приемлемым оказалось использование эфирата трехфтористого бора в процессе циклизации [1]. Конденсация ароматических аминов 1a-f с формальдегидом и 3-монооксимом 2,3,4-пентантриона (2), так же как конденсация N-арилметилиденаминов 3a-c с оксимом 2 в присутствии эфирата трехфтористого бора в изопропиловом спирте приводит к производным фторида 3-[(дифторборил)окси]-1-арил-4-ацетил-1H-имидазолия 4a-f с выходами от умеренных до высоких.

Фториды 3-[(дифторборил)окси]-1-арил-4-ацетил-5-метил-1H-имидазолия (4a-f) были превращены в 1-арил-4-ацетил-5-метил-1H-имидазолы (5a-f) восстановлением железом в ледяной уксусной кислоте с высокими выходами (82-95%).



где: Ar = Ph (a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d), 2,4,6-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (e), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f).

### Литература

1. Митянов В.С., Ткач И.И. Синтез и некоторые свойства N-оксидов 2-незамещенных 1-арилимидазолов // Сборник тезисов «III Международная конференция Химия гетероциклических соединений», Москва, 18-21 октября 2010.

*Авторы выражают благодарность своим руководителям: доц., к.х.н. Ткачу И.И. и проф., д.х.н. Первалову В.П.*

Низкотемпературное восстановление метил-3R,7-диметил-6S-гидроксиоктаноата диизобутилалюминийгидридом

Галкина Юлия Александровна., Выдрина Валентина Афанасиевна.

Аспирант; научный сотрудник, к.х.н.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Лаборатория биорегуляторов насекомых, Уфа, Россия

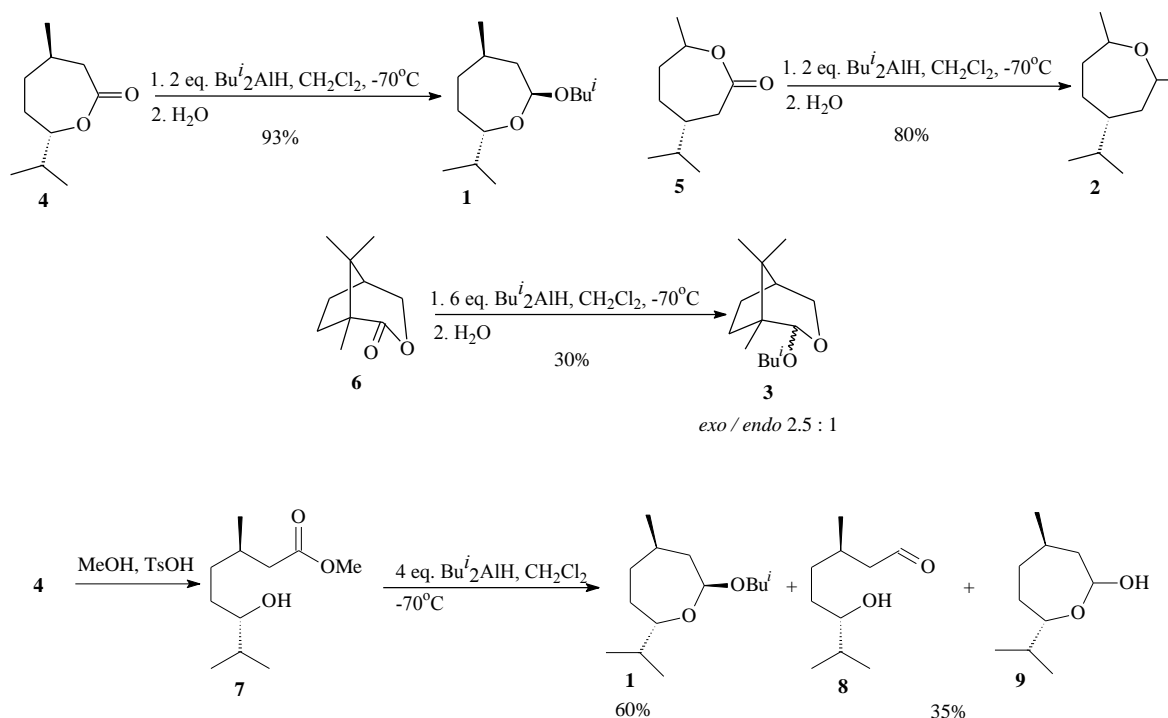
E-mail: [galkinajlia@mail.ru](mailto:galkinajlia@mail.ru)

Ранее нами сообщалось о новой реакции в химии алюминийорганических соединений – образование О-изобутильных производных семичленных лактолов (**1-3**) в процессе низкотемпературного ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) восстановления ментолактона (**4**), карвоментолактона (**5**) и  $\alpha$ -камфолида(**6**) избытком диизобутилалюминийгидрида в хлористом метиле. [1].

С целью распространения этой реакции на продукты раскрытия семичленных лактонов было изучено восстановление ациклического сложного эфира гидроксикислоты (**7**) из (-)-ментолактона (**4**). В процессе восстановления в вышеописанных условиях наряду с оксиальдегидом (**8**) и лактолом (**9**) образовался продукт циклизации - изобутиловый ацеталь ментолактола (**1**).

Литература

1. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Валеева Э.Ф., Муслухов Р.Р., Толстикова Г.А. Новая реакция в химии алюминийорганических соединений // Журнал органической химии.2011, Т. 47, Вып. 3. С. 471-472



**Конформация адреналина  
по данным ЯМР и квантовомеханических расчетов**

*Ганина Татьяна Александровна*

*Студент*

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

*E-mail: tanushkin663@mail.ru*

Настоящая работа детальному изучению пространственной структуры адреналина – важнейшего гормона-нейромедиатора. Для понимания молекулярных механизмов действия адреналина в живых системах необходимо глубокое знание свойств этого соединения. В этом плане в первую очередь, интерес представляют параметры молекулярной структуры и динамики взаимных превращений конформеров адреналина в растворе. Современное знание этих параметров (см. [1, 2]), по нашему мнению, недостаточно.

Нами разработан оригинальный подход, основанный на описании конформационной динамики в рамках модели колебаний с большой амплитудой и на использовании констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) для реконструкции поверхности потенциальной энергии конформационного процесса [3]. В рамках этого подхода решена спектроструктурная задача, которая позволила определить параметры потенциала и функции распределения процесса заторможенного внутреннего вращения вокруг связи  $C_1-C_2$  для растворов адреналина в  $D_2O$ ,  $CD_3OD$  и  $DMSO-D_6$ . Показано, что полуширина основного пика функции распределения для внутреннего вращения для двугранного угла  $C_4-C_1-C_2-N$  составляет  $37^\circ$  (конформация AG1, обозначения см. [1]), а для минорной формы (конформация GG1) приблизительно  $34^\circ$ , или соответственно, 5,8 и  $10,5 \text{ Б}^*(\text{а.е.м.})^{1/2}$  в координатах реакционного пути (см. рис.1). Анализ функции распределения показал, что вероятность пребывания адреналина в основной конформации AG1 при комнатной температуре во всех трех изученных растворителях составляет примерно 80%, а для минорной формы ~ 20%. При этом суммарный вклад всех остальных конформеров адреналина не превышает 0,5%.

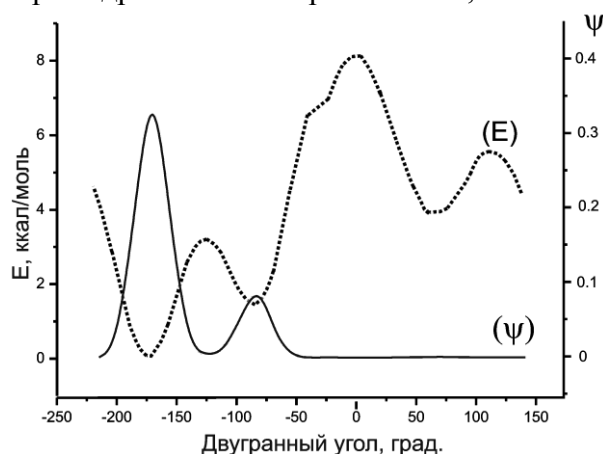


Рис. 1. Потенциал (E, пунктирная линия) и функция распределения  $\Psi$  (сплошная линия) внутреннего вращения в адреналине как функция двугранного угла  $C_4-C_1-C_2-N$ .

**Литература**

- [1] Carcabal P., Snoek L.C., Van Mourik T., *Mol. Phys.*, **2005**, 103, p. 1633–1639.
- [2] Andrew E.R., Peplinska B., Kempka M., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1998**, 10, p. 117–121.
- [3] Чертков А.В., Покровский О.И., Шестакова А.К., Чертков В.А., *Химия Гетероцикл. Соединений*, **2008**, 44, с. 782-784.

Синтез моно - и дизамещённых семичленных ацеталей пиридоксина

Гарипов Марсель Радыикович

Аспирант

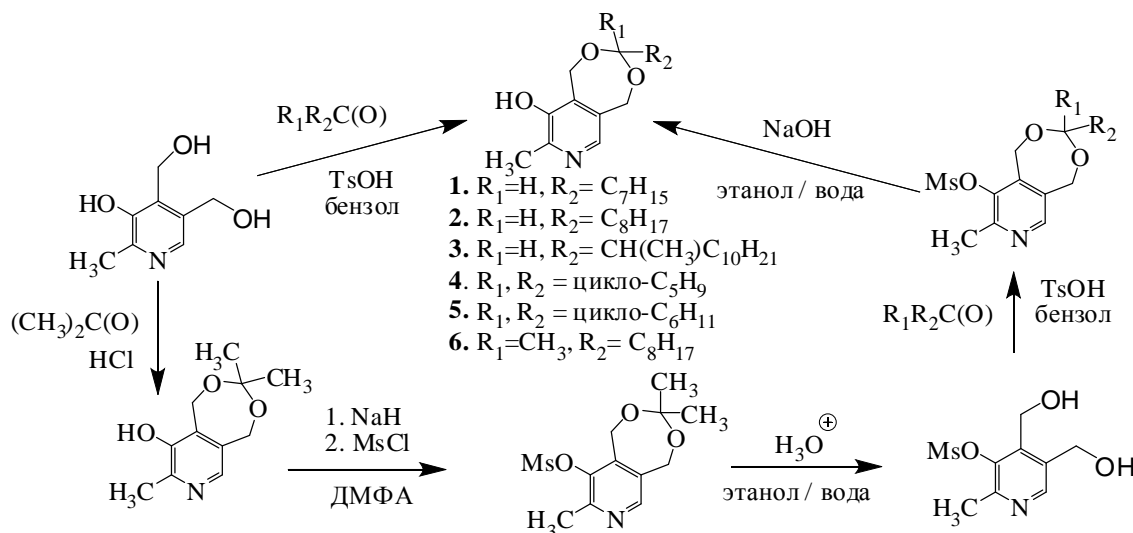
Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [gmarselr1988@gmail.com](mailto:gmarselr1988@gmail.com)

Получение семичленных циклических ацеталей пиридоксина является удобным методом защиты гидроксиметильных групп, а также позволяет варьировать липофильность производных на его основе, что особенно важно при получении соединений, обладающих биологической активностью [1].

Прямым взаимодействием пиридоксина с карбонильным соединением были получены только метил- и диметилзамещенные ацетали пиридоксина [2,3]. Известна методика получения ацеталей взаимодействием оксазолов и 2-замещенных 1,3-диоксациклогепт-5-енов, недостатками данной методики являются жесткие условия протекания реакции и низкие выходы продуктов [4]. Недавно была показана возможность получения ацеталей пиридоксина конденсацией пиридоксина с альдегидами в ДМСО [1], но данная методика оказалось не пригодной для получения ацеталей с длинноцепочечными заместителями.

Для получения ацеталей с длинноцепочечными заместителями мы воспользовались методикой, включающей азеотропную отгонку воды в процессе конденсации гидроксильной и карбонильной компоненты. Оказалось, что при проведении реакции в бензоле с применением пара-толуолсульфокислоты в качестве катализатора удается получить монозамещенные семичленные ацетали (**1,2,3**) с хорошими выходами. Однако, при получении дизамещённых ацеталей (**4,5,6**) выходы составили лишь 2%. Поэтому для синтеза этих соединений была использована мезилатная защита ароматической гидроксильной группы. Выходы целевых продуктов (**4,5,6**) в пересчёте на пиридоксин составили 10-28%.



### Литература

1. Петухов, А. С. Синтез, Пространственная структура и свойства семичленных ацеталей пиридоксина: Дис... канд. хим. наук [Текст] / А. С. Петухов - Казань, 2004.- 169 с.
2. Fedorenko, V.Yu. Crystal structure of seven-membered acetals with furan and pyridine planar fragments [Текст] / V.Yu. Fedorenko, O.A. Lodochnikova, A.S. Petukhov (et al.) // J. Mol. Struct. – 2003. - V. 644 – P. 89 – 96.
3. Korytnyk, W. A Seven-Membered Cyclic Ketal of Piridoxol [Текст] / W. Korytnyk // J. Org. Chem. - 1962. - V. 27 - P. 3724 – 3726
4. Pat. GB 1034483 (A). IPC C07D213/67.A process for the manufacture of pyridine derivatives [Текст] /Osbond J. M.; Roche Products Ltd.– Оpubл. – 29.06.1966.

Синтез краунсодержащих полигетероциклических производных.

Глазова Юлия Андреевна

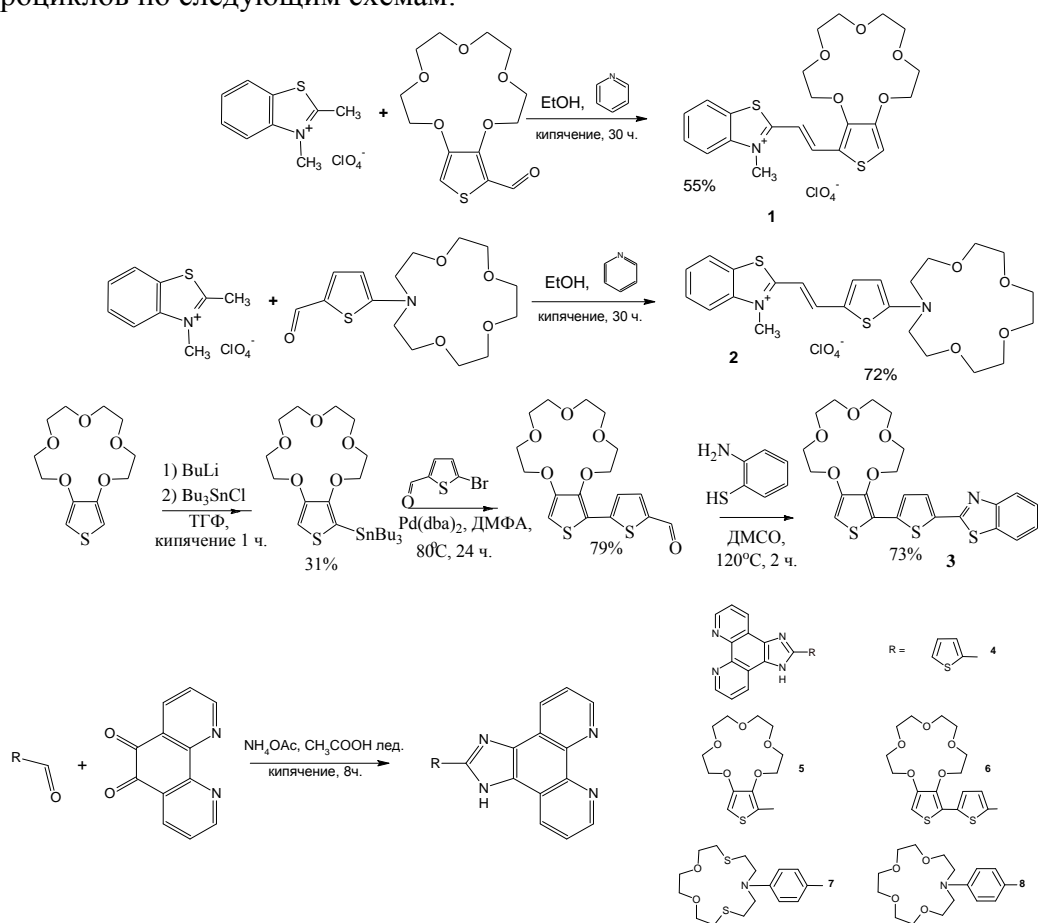
Аспирант

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

Одним из перспективных классов органических соединений, обладающих практически полезными свойствами, являются олигомерные тиофены. Ковалентно связанные с политиофенами заместители, в частности, обладающие ионофорными свойствами, способны значительно изменять электронные и оптические характеристики всей системы. Это дает возможность использовать их в качестве сенсоров катионов металлов, а также фотовольтаических элементов в оптических устройствах для молекулярной электроники.

В настоящей работе синтезированы соединения, способные координировать катионы металлов (в частности магния), содержащие олигодиофеновую цепочку, отвечающую за электрохимические и оптические свойства, а также ионофорную часть.

Целевые соединения были получены конденсацией соответствующих альдегидов и гетероциклов по следующим схемам:



Полученные соединения содержат в своем составе несколько структурных гетероциклических фрагментов и сопряженный краун-эфир. Соединения 3, 5, 6, 7 и 8 являются дитопными рецепторами, поскольку координация ионов металлов будет происходить как с атомами азота гетероциклической части, так и с гетероатомами макроцикла. Исходя из структуры можно предположить, что центры координации в дитопных рецепторах будут отличаться как по селективности связывания катионов, так и по оптическому и электрохимическому отклику.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ и 11-03-12111-офи-м-2011.

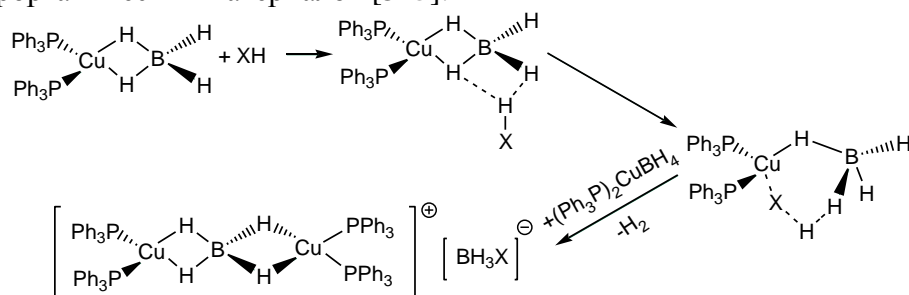
Роль диводородных связей в димеризации тетрагидробората бис(трифенилфосфин) меди (I)

Голуб Игорь Евгеньевич

Аспирант

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [seraph347@gmail.com](mailto:seraph347@gmail.com)

В последнее десятилетие открыт и интенсивно исследуется, не имеющий аналогов в органической химии, новый тип водородных связей, в котором в качестве протоноакцепторного центра выступает гидридный атом водорода гидридов переходных металлов или элементов главных групп [1]. Диводородно-связанные (ДВС) комплексы являются интермедиатами реакций переноса протона к борорганическим соединениям с выделением молекулярного водорода [2] и основой супрамолекулярных композиций для получения борорганических материалов [3–5].



Методом низкотемпературной (190–300 К) ИК спектроскопии впервые показано образование ДВС комплексов с участием гидридного лиганда тетрагидробората меди. Методом квантово-химических расчетов (DFT/M06) показана возможность образования как моно- так и бифуркатных ДВС комплексов. Предпочтительность связывания по мостиковому гидридному лиганду растет с увеличением протонодонорной способности спирта. На основании экспериментальных и квантово-химических данных определены термодинамические характеристики образования ДВС комплексов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и газовой фазе. Установлено, что ДВС комплексы являются интермедиатами реакции димеризации. Показана ключевая роль многоцентровых межмолекулярных взаимодействий в этом процессе. Одновременно наличие двух типов взаимодействия приводит к синэргетическому эффекту, и отвечает за более легкий перенос протона к  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)$  по сравнению с исходным  $\text{BH}_4^-$ . На основе экспериментальных данных установлены кинетические характеристики данной реакции при разных температурах и определены параметры активации  $\Delta H^\ddagger = 3.3 \pm 0.6$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -59 \pm 2$  кал/(моль · К).

### Литература

- (a) Crabtree R. H., Siegbahn P. E. M., Eisenstein O., Rheingold A. L., Koetzle T. F., // *Acc. Chem. Res.*, 1996, v. 29, p. 348–354. (b) Epstein L. M., Shubina E. S., Bakhumutova E. V., Saitkulova L. N., Bakhumutov V. I., Chistyakov A. L., Stankevich I. V., // *Inorg. Chem.*, 1998, v. 37, p. 3013–3017.  
Fillipov O. A., Filin A. M., Tsupreva V. N., Belkova N. V., Lledós A., Ujaque G., Epstein L. M., Shubina E. S., // *Inorg. Chem.*, 2006, v. 45, p. 3086–3096  
Custelcean R., Vlassa M., Jackson J. E., // *Angew. Chem.*, 2000, v. 112, p. 3437–3440.  
Custelcean R., Jackson J. E., // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, v. 120, p. 12935–12941.  
Custelcean R., Jackson J. E., // *Thermochimica Acta*, 2002, v. 388, p. 143–150.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№10-03-00960-а)

Несимметричные диарилметиленциклогексаноны в реакциях с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом

Гулай Татьяна Владимировна

Аспирант

Саратовский Государственный Университет имени Н.Г.Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: [tania912@mail.ru](mailto:tania912@mail.ru)

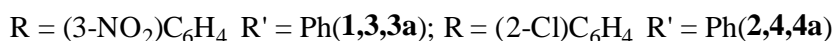
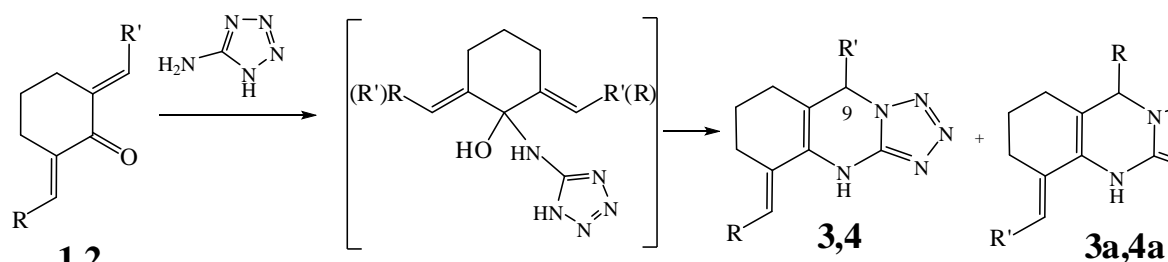
Взаимодействие диенонов циклоалканового ряда с нуклеофильными реагентами широко используется для построения конденсированных N, O, S-гетероциклических соединений, обладающих различными практически полезными свойствами [1].

К настоящему времени мало изученными остаются реакции  $\alpha,\beta$ -непредельных циклических кетонов с аминаозолами.

Ранее нами впервые было показано, что взаимодействие дибензилиденциклогексанона с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом протекает как первичная нуклеофильная атака  $\text{NH}_2$ -группы реагента по атому углерода карбонильной функции субстрата с последующей азаиклизацией и приводит к тетразолахиназолину с линейным сочленением колец [2].

Изучение реакций диеноновых производных циклогексана, содержащих различные периферические заместители, с аминотетразолом ранее не проводилось.

Нами было изучено взаимодействие несимметрично построенных диенонов **1,2**, содержащих м-нитрофенильный, о-хлорфенильный и фенильный циклы, с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом. Продукты реакции были выделены с высокими препаративными выходами (80-90%) и представляют собой смеси региоизомерных тетразолахиназолинов **3,3a** и **4,4a**.



В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре смесей **3,3a** и **4,4a** присутствуют 2 типа характеристичных синглетных сигнала протона  $\text{H}^9$  при 6.11, 6.22 м.д. (изомеры 3,3a) и 6.31, 6.65 м.д. (изомеры 4,4a) и удвоенный сигнал протона вторичной аминогруппы, что свидетельствует о реализации двух возможных альтернативных путей азаиклизации.

Соотношение полученных региоизомеров **3,3a** и **4,4a** установлено по интегральной интенсивности сигналов протонов  $\text{H}^9$  и составляет 1,5:1 и 3:1 соответственно. Таким образом, заместитель в орто-положении препятствует циклизации в большей степени и приводит к преобладанию изомера **4** над **4a**.

### Литература

1. Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. Azaheterocycles based on  $\alpha,\beta$ -Unsaturated carbonyls//Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. p.41-60.
2. Гулай Т. В., Матвеева А. А., Голиков А. Г. Первый пример взаимодействия дибензилиденциклогексанона с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом // Межвузовский сб. научн. тр. VII Всероссийской конф. молодых учёных с международным участием "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: ООО Изд-во «КУБиК», 2010. С.70-71.

**Синтез хиральных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих триптофановые фрагменты**

Демидова Анна Сергеевна

студент

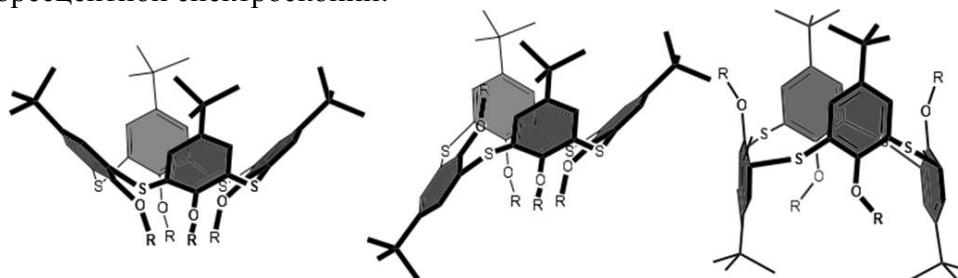
*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, 420008, Казань, Кремлевская, 18*

*E-mail: annet110@ya.ru*

Хорошо известно, что в биологических системах кооперативное водородное связывание пептидных фрагментов играет одну из важнейших ролей в процессах молекулярного распознавания, самосборки и самоорганизации. Синтетические пептиды способны к сборке в нанотрубки и другие супрамолекулярные структуры, а также выступать в роли «хозяев» для различных молекул-«гостей». Разработка оптически активных самоорганизующихся супрамолекулярных систем и материалов на их основе откроет новые возможности в области нанотехнологии и фармакологии.

Селективное введение оптически активных фрагментов в состав макроциклических структур позволяет осуществлять контроль свойств соединений в супрамолекулярных системах [1, 2]. Архитектура таких систем, их способность к самоорганизации с образованием сложной иерархии наноразмерных супрамолекулярных ассоциатов привлекают пристальное внимание исследователей.

В рамках настоящего исследования были синтезированы производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в трех конфигурациях (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*), содержащие триптофановые фрагменты. Сочетание в макроциклической структуре пространственной предорганизации стереоизомеров тиакаликс[4]арена с хромофорными триптофановыми фрагментами и протонодонорными амидными группами открывает перспективы создания высокоэффективных синтетических рецепторов на биологически важные анионы и аминокислоты. Связывающие свойства полученных соединений по отношению к ряду анионов были исследованы методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии.



Электронная и пространственная структура синтезированных стереоизомеров была установлена с помощью методов одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

1. Ariga K. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly [Text] / K. Ariga, J.P. Hill, M.V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya // Science and Technology of Advanced Materials. — 2008. — Vol. 9, № 1. — P. 014-109

2. Casnati A. Peptido- and Glycocalixarenes: Playing with Hydrogen Bonds around Hydrophobic Cavities [Text] / A. Casnati, F. Sansone, R. Ungaro // Acc. Chem. Res. — 2003. — Vol. 36, № 4. — P. 246-254.



Новые хиральные лиганды - синтез  $\sigma$ -[1(S)-фенетиламино]спиртов ряда алкилдиарилкарбинолов

Дэн Цзиньюань

Аспирант

Казьмин Александр Вячеславович

Студент 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

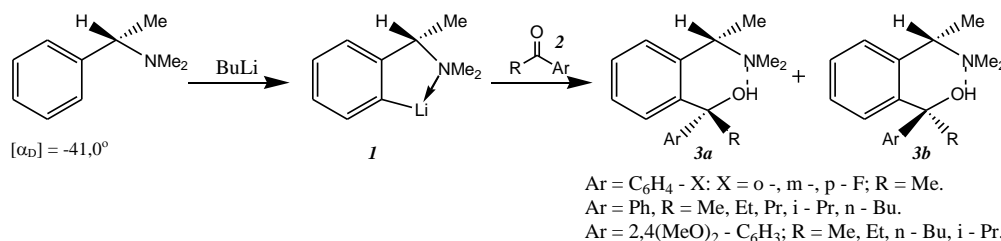
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: a.v.kazmin@gmail.com

Фрагменты аминоспиртов различного строения входят в состав многих природных веществ и синтетических биологически активных соединений. Аминоспирты широко используются в синтезе гетероциклических соединений, а хиральные аминоспирты известны как эффективные катализаторы в асимметрическом синтезе.

Разработанный в лаборатории органического синтеза метод функционализации 1-фенилэтанамина (ФЭА), легко доступного в виде обоих энантиомеров, позволил получить серию хиральных аминотриарилкарбинолов[1], которые не только проявили хорошую асимметризирующую активность в модельной реакции присоединения диэтилцинк к бензальдегиду[2], но и оказались полезными исходными веществами для синтеза хиральных фталанов[3].

Для выхода к алкилдиарилкарбинолам, фрагмент которых входит в структуру некоторых антидепрессантов, мы провели конденсацию *орто*-лителированного N,N-диметил-1(S)-ФЭА (**1**) с алкиларилкетонами **2** и получили серию  $\sigma$ -аминоспиртов **3**.



В процессе реакции возникает новый хиральный центр, в результате чего возможно образование двух диастереомеров. В большинстве случаев реакция протекает не стереоселективно и соответствующие аминоспирты образуются в соотношении 1:1 (по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектров).

Для примеров стереоселективного протекания реакции (соотношение диастереомеров 1:2-6) рассмотрено влияние пространственного и электронного факторов, связанных со строением карбонильных соединений **2**.

Хирально чистые аминоспирты **3a** и **3b** получены разделением диастереомерных смесей хроматографически на колонке с силикагелем. Их ИК-спектры свидетельствуют о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи.

### Литература

1. Demyanovich V.M., Shishkina I.N., Zefirov N.S. The Effect of Intramolecular Interactions on CD of *ortho*-Substituted 1-Phenethylamines // Chirality. 2004. V.16.№8. p.486.
2. Demyanovich V.M., Shishkina I.N., Zefirov N.S. Catalysed Asymmetric Dialkylzinc Addition to Benzaldehyde in the Presence of New Chiral Ligands -  $\delta$ -(1-Phenethyl)aminoalcohols // Chirality 2001. V.13. №.8. p.507.
3. Демьянович В.М., Шишкина И.Н., Кузнецова А.А., Потехин К.А., Чеснова А.В.. Синтез хиральных функционально замещенных в положении 1 1,3-дигидроизобензофуранов (фталанов) // ЖОрХ. 2006. Т.42. №7. с.556.

Новые комплексы редкоземельных элементов с замещенными тетраиено[2,3-*b*]порфиразиновыми лигандами: синтез и исследование физико-химических свойств  
Дюмаева Д.В., Дубинина Т.В.

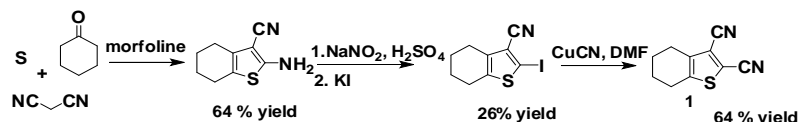
Студентка V курса

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

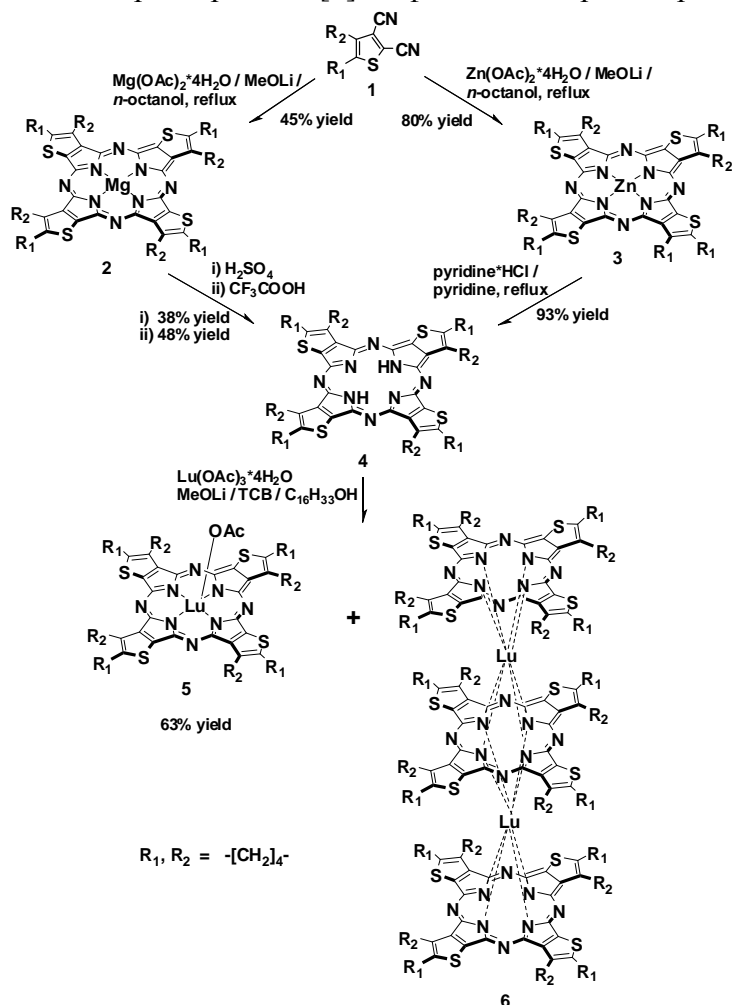
E-mail: dyumaevaD@gmail.com

Порфиразины, аннелированные гетероциклическими фрагментами являются малоизученными аналогами фталоцианинов, и представляют особый интерес в нелинейной оптике, катализе, а также в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

В качестве исходного соединения в синтезе порфиразиновых комплексов был выбран



4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2,3-дикарбонитрил **1**. Так как синтез данного динитрила напрямую по реакции Зондмеера не реализуется, целевое соединение было получено цианированием соответствующего йодпроизводного по реакции Розенмунда-ван-Брауна.



На основе динитрила **1** нами был разработан подход к синтезу неопisanного ранее замещённого тетраиено[2,3-*b*]порфиразинового комплекса лютеция планарного строения. В качестве побочного продукта был выделен и охарактеризован трёхпалубный комплекс **6** сэндвичевого строения. Образование двухпалубного комплекса было обнаружено масс-спектрометрически, однако выделить данное соединение не удалось. Для синтезированных комплексов было обнаружено наличие узких интенсивных полос поглощения. Исследование электрохимических и спектроэлектрохимических свойств синтезированных соединений показало наличие у

них выраженных электрохромных свойств.

Все синтезированные тетраиено[2,3-*b*]порфиразины были охарактеризованы с помощью ЭСП,  $^1\text{H}$  и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI-TOF/TOF.

**N-hydroxyphthalimide as effective catalyst for C–H-functionalization of cage hydrocarbons**

**Logvinenko I.G., Paschenko A.E., Zhuk T.S.**

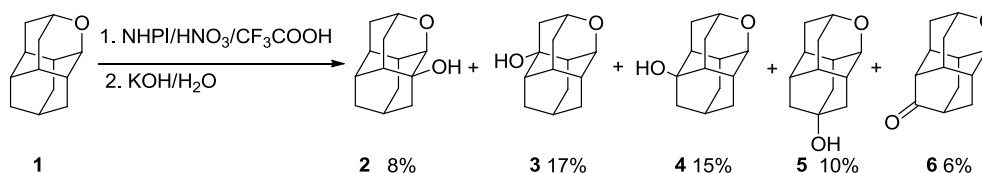
Assistant Professor, PhD

National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute”, Faculty of Chemistry,  
Department of Organic Chemistry, Kiev, Ukraine

E-mail: [tatiana\\_zhuk@ukr.net](mailto:tatiana_zhuk@ukr.net)

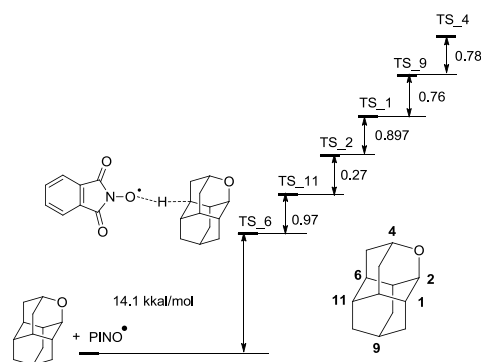
Aliphatic hydrocarbons are the most available organic compounds but selective activation and substitution of their unreactive C–H bonds are still among the major challenges in chemistry. Radical functionalizations probably are the simplest way to functionalize hydrocarbons but often the selectivity of such transformations is insufficient for the use in preparative chemistry. Further progress has been achieved by the use of highly electrophilic radicals which are more selective toward polar effects.

It have been developed new organocatalytic oxidizing systems based on NHPI (CHal<sub>4</sub>/oxone, *t*-BuOCl, AIBN/*t*-BuOOH) for selective activation of C–H bonds in hydrocarbons and described the mechanisms of these transformations involving the PINO• [1]. We use cage hydrocarbons as a good models for selectivity’s investigation. In addition a new “green” bromine-free methods for the preparation of drug “Memantine” based on highly selective oxidation of 1,3-dimethyladamantane with molecular oxygen in the presence of NHPI has been developed [2].



Now we propose the new system NHPI/HNO<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COOH for selective oxidation of cage hydrocarbons. Use of such conditions allows obtaining hydroxyl derivatives of diamondoids with high selectivities and excellent yields. Contrariwise the oxidation of 3-oxadamantane **1** with this systems gave a mixture of 1-, 6-, 9-, 11-hydroxy-3-oxadamantanes while the reaction of **1** with electrophiles gave only one product **3**.

To date this is the only method allowing to obtain alcohol **5** which is of special interest for nanoelectronic. Computations are in good agreement with the selectivities observed experimentally ( $\Delta\Delta E_0$ , B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>).



**References**

- Zhuk T.S., Gunchenko P.A., Korovai Ya. Yu., Schreiner P.R., Fokin A.A. Mechanisms of the C–H halogenations of adamantane in the presence of N-hydroxyphthalimide // Theoretical and Experimental Chemistry, 2008, 44(1), p. 48-53.
- Жук Т. С., Е. Ю. Братко, А. Е. Пашенко, П. А. Гунченко, А. Г. Юрченко, П. Р. Шрайнер, А. А. Фокин “Зеленый” синтез нейропротекторного препарата «Мемантин» / Журнал органічної і фармацевтичної хімії, 2010, Т.8, вип. 1(29), с.62–66.
- Ministry of Science and Education of Ukraine and Ukrainian Basic Research Fund.

**Синтез новых аренхромтрикарбонильных комплексов изоксазолинов**

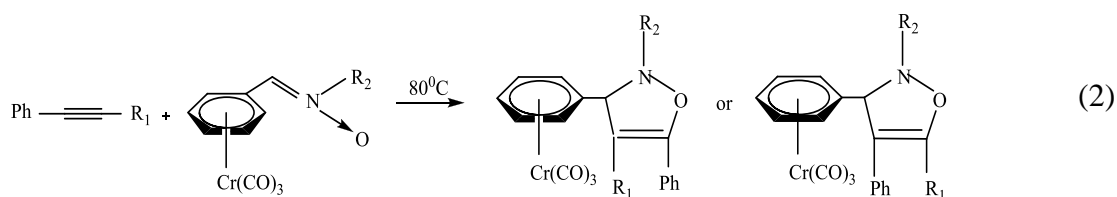
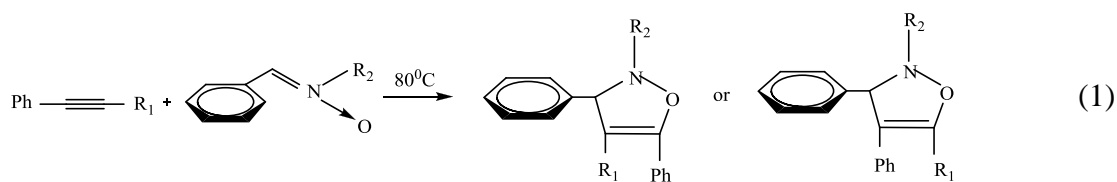
**Заровкина Наталья Юрьевна**

Студент

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

*E-mail: zarovkinan@mail.ru.*

Ранее на кафедре химии нефти Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского были изучены реакции нитронов, а также их аренхромтрикарбонильных аналогов с алкенами, приводящие к образованию изоксазолидинов. Целью данной работы явилось изучение влияния хромтрикарбонильной группы на протекание реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов и алкинов. Продуктами данной реакции являются изоксазолины, представляющие собой доступное и эффективное средство для построения углеродного скелета органических соединений различных классов. Проведены реакции С-фенил-N-алкил(арил)нитронов, С-(η<sup>6</sup>-фенилхромтрикарбонил)-N-алкил(арил)нитронов с метиловым эфиром фенилпропиоловой кислоты в среде толуола при 80°C:



R<sub>1</sub>= COOCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub>, t-Bu, Ph.

Показано, что данные взаимодействия приводят к образованию замещенных изоксазолинов. Изучена кинетика этих реакций. Установлено, что введение хромтрикарбонильной группы в нитрон увеличивает скорость реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ТСХ, ВЭЖХ, а также УФ-, ИК- и <sup>1</sup>НЯМР – спектроскопии.

**Гидроаминометилирование высших алкенов в среде метилформиата\***

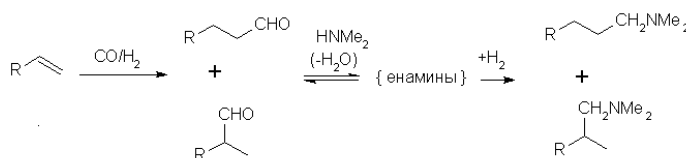
**Захаров Р.О**

Студент

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

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

Одно из ведущих и динамически развивающихся направлений нефтехимического синтеза на сегодняшний день - производство продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе высших алкенов. Примером реакции этого типа является гидроаминометилирование олефинов, которое представляет собой последовательность реакций гидроформилирования непредельного соединения и последующее восстановительное аминирование образующихся альдегидов:



Данная реакция обычно проводится при температуре 80–200°C и давлении синтез-газа 5–15 МПа, в качестве катализаторов используются соединения кобальта, родия и рутения [1].

Применение в гидроаминометилировании газовой смеси CO + H<sub>2</sub>, обогащенной водородом, неблагоприятно не только с точки зрения экологической и технологической безопасности, но и приводит к необходимости транспортировки больших объемов токсичных и взрывоопасных газов на значительные расстояния.

Решением данной проблемы может стать использование альтернативных источников монооксида углерода, например, метилформиата, так как в результате каталитического разложения образуется газовая смесь, состоящая в основном из CO и H<sub>2</sub>. В литературе приведено небольшое количество примеров реакций гидроформилирования и карбонилирования с применением метилформиата [2].

Нами впервые было проведено гидроаминометилирование ряда алкенов в среде водного метилформиата без использования синтез-газа. В результате реакции были получены амины нормального и изостроения с высокими выходами (табл. 1). С целью увеличения выхода аминов и селективности мы варьировали различные условия, такие как температура, соотношение реагентов и параметры каталитической системы.

субстрат	<sup>a</sup> Пентен-1	<sup>a</sup> Гексен-1	<sup>a</sup> Гептен-1	<sup>a</sup> Гептен-3	<sup>a</sup> Октен-1	<sup>a</sup> Нонен-1	<sup>a</sup> Децен-1	<sup>b</sup> Децен-1	<sup>b</sup> Ундецен-1	<sup>b</sup> Тетрадецен-1	<sup>b</sup> Гексадецен-1	<sup>b</sup> Цикло-гексен	<sup>b</sup> Цикло-гептен
выход аминов, %	92	92	82	93	88	87	58	88	82	79	59	24	9

Таблица 1. Результаты гидроаминометилирования алкенов.

Rh : Ru : субстрат : PPh<sub>3</sub> = 1 : 60 : 1570 : 2140; T = 130°C; <sup>a</sup> – 6 часов; <sup>b</sup> – 12 часов.  
вода : диметиламин : метилформиат = 2 : 3 : 6.

Таким образом, показана перспективность использования метилформиата в качестве альтернативного источника синтез-газа для разработки новых подходов к синтезу высших аминов из алкенов.

#### Литература

1. Crozet D., Urrutigoity M., Kalck P. Recent Advances in Amine Synthesis by Catalytic Hydroaminomethylation of Alkenes. // ChemCatChem. - 2011. - V. 3. - № 7. - P. 1102-1118.
2. Morimoto T., Kakiuchi K. Evolution of carbonylation catalysis: No need for carbon monoxide. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2004. - V. 43. - № 42. - P. 5580-5588.

\* Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры России» на 2009-2013 годы. (направление «Химия высокомолекулярных соединений. Нефтехимия. Катализ» в рамках мероприятия 1.2.2. Программы)

**Исследование реакции окисления метилбензолов озоном в жидкой фазе**

*Галстян А.Г., Зёма И.А., А.С. Лысак В.В.*

*Доцент, к.х.н, аспирант, аспирант*

*Институт химических технологий (г. Рубежное)*

*Восточноукраинского национального университета им. В.Даля*

*ул. Ленина 31, г. Рубежное, Луганская область, Украина, 93009*

*e-mail: [irachalysh@mail.ru](mailto:irachalysh@mail.ru)*

В уксусной кислоте при 85-95<sup>0</sup>С в присутствии кобальтбромидного катализатора метилбензолы окисляются озоном с образованием соответствующих бензойных кислот [1]. Выделить в этих условиях промежуточные продукты реакции ароматические спирты и альдегиды не возможно в силу их высокой реакционной способности в реакциях с озоном.

С целью остановки процесса на стадии образования спиртов и альдегидов было проведено озонирование метилбензолов при температуре от 0 до 40<sup>0</sup>С в присутствии стоп-реагента – уксусного ангидрида, который будучи сильным ацилирующим агентом, взаимодействует с промежуточными продуктами с образованием более стойких к действию озона ацетатных производных. В этих условиях в качестве продуктов реакции идентифицированы алифатические пероксиды (70-90%) и, в меньшей мере, продукты окисления по метильной группе, среди которых преобладают бензойные кислоты (до 26%). Введение в систему катализатора ацилирования – серной кислоты существенно не влияет на селективность процесса, но изменяет состав продуктов окисления по метильной группе: образуются соответствующие бензилидендиацетаты (10-25%) и бензилацетаты (3-8%), бензойные кислоты в продуктах реакции отсутствуют.

Введение в окислительную систему катализатора – ацетата марганца(II) позволяет повысить селективность окисления по метильной группе до 85%, при этом в качестве основных продуктов реакции выступают бензилацетаты (55-65%) и бензилидендиацетаты (12-20%).

Установлено, что серная кислота не только ускоряет реакцию ацилирования спиртов и альдегидов до соответствующих бензилацетатов и бензилидендиацетатов, но и повышает скорость расходования окисленной формы марганца в реакциях с метилбензолами, что способствует проведению процесса в мягких условиях.

*Литература*

1. Г.А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.

Нуклеофильное раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов нитроалканами

Иванов К.Л.

Студент 5 курса

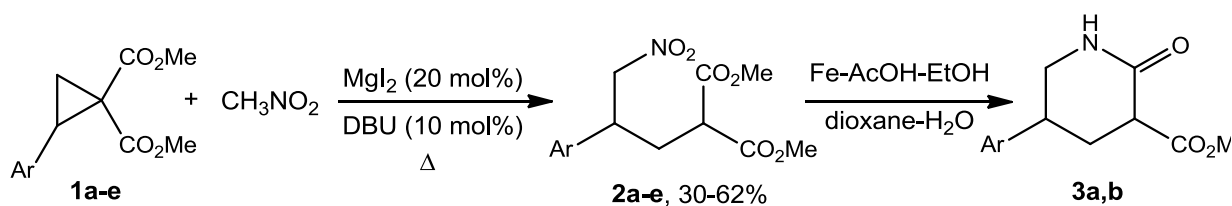
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: catforce@yandex.ru

В последнее десятилетие донорно-акцепторные (Д-А) циклопропаны, содержащие в вицинальных положениях цикла донорные и акцепторные заместители, зарекомендовали себя как удобные реагенты в синтезе широкого круга ациклических, карбо- и гетероциклических соединений.<sup>1-2</sup> В основе большинства реакций с участием Д-А циклопропанов лежит раскрытие малого цикла различными нуклеофильными агентами. Однако практически неизученным на сегодняшний день остается раскрытие Д-А циклопропанов СН кислотами. Это обусловлено в первую очередь тем, что для генерирования анионов слабых СН-кислот необходимо основание, в то время как для реакций со слабыми нуклеофилами требуется активация циклопропана кислотой Льюиса. Таким образом, эффективное проведение подобных реакций связано с тщательным подбором активирующей системы кислота Льюиса (LA) – основание Льюиса (LB).

Целью данной работы был поиск системы LA-LB, позволяющей проводить раскрытие Д-А циклопропанов нитроалканами, и разработка простого метода получения эфиров  $\gamma$ -арил- $\delta$ -нитрокарбоновых кислот как предшественников 3-арилзамещенных пиперидинов и пиридинов, проявляющих широкий спектр биологической активности. Для этого было проведено обширное исследование, включающее варьирование: 1) кислот Льюиса ( $MgI_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $Zn(OTf)_2$ ,  $Yb(OTf)_3$ ,  $Sn(OTf)_2$ ,  $Sc(OTf)_3$ ,  $Nd(OTf)_2$ ,  $CuOTf$ ); 2) оснований (DBU, DMAP,  $Et_3N$ ); 3) нитроалканов ( $MeNO_2$ ,  $EtNO_2$ ,  $PhCH_2NO_2$ ); 4) донорных (винильных, ароматических, гетероароматических) и акцепторных заместителей в циклопропанах; 5) условий проведения реакции (температура, время). Было найдено, что оптимальной активирующей системой для реакции циклопропанов **1a-e** с нитрометаном является каталитическая система  $MgI_2$  (20 мол %) – DBU (10 мол %). В оптимизированных условиях была синтезирована серия нитросоединений **2a-e**.



Ar = 4- $CH_3C_6H_4$  (a); 4- $MeOC_6H_4$  (b); 2,4,6-( $MeO$ ) $_3C_6H_2$  (c); 3,4,5-( $MeO$ ) $_3C_6H_2$  (d); 2-Th (e)

С целью прояснения механизма данного взаимодействия была проведена реакция энантимерно чистого (*S*)-**1a** с нитрометаном. При этом продукт **2a** был получен в виде рацемической смеси, что можно объяснить образованием ахирального цвиттер-ионного интермедиата в результате гетеролиза связи C(1)-C(2) циклопропана под действием кислоты Льюиса.

Восстановлением  $\delta$ -нитрокарбонильных соединений **2** были получены пиперидоны **3**, которые являются предшественниками труднодоступных 3-арилпиперидинов и других биоактивных соединений.

1. De Simone, F.; Waser, J. *Synthesis* **2009**, 3353-3374.

2. Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Mend. Comm.* **2011**, 21, 293-301.

**Исследование процесса мутаротации  $\alpha$ -глюкозы в воде и водных растворах меда**

**Иванова И.К.<sup>1</sup>, Шиц Е.Ю.<sup>1</sup>, Скороходкина Е.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, ул. Октябрьская, 1, Якутск, 677890 (Россия), E-mail: [iva-izabella@yandex.ru](mailto:iva-izabella@yandex.ru);

<sup>2</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, ул. Белинского, 58, г. Якутск, 677890 (Россия)

Цель исследования – определение каталитической активности органических кислот, входящих в состав цветочного меда на процесс аномеризации  $\alpha$ -глюкозы.

Ранее нами было показано, что в меде преобладают  $\alpha$ - аномеры глюкозы [1], поэтому для определения каталитической активности органических кислот в меде были проведены поляриметрические исследования процесса мутаротации водного раствора меда и для сравнения водного раствора  $\alpha$ -глюкозы, т.е. скорость реакции была изучена без катализатора и с катализатором. Рассчитаны константы прямой ( $K_1$ ) и обратной ( $K_2$ ) реакции перехода  $\alpha$ -глюкозы в ее  $\beta$  – форму в воде (рН=5) и в водном растворе меда (рН=4) при 298К. Установлено, что в водном растворе меда средняя константа скорости реакции аномеризации составляет  $7,40 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , а средняя константа скорости этого процесса в воде -  $7,00 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Полученные опытные данные позволили вычислить каталитический коэффициент  $a$  органических кислот, предполагая, что действие катализатора пропорционально его концентрации:

$$k_2 = k_1 + ac, \text{ где}$$

$k_2$  – средняя константа скорости реакции в присутствии катализатора;  $k_1$  - средняя константа скорости реакции без катализатора;  $c$  – концентрация катализатора (в нашем случае  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ моль/л}$ ).

Таким образом, рассчитан каталитический коэффициент ( $a=4$ ) органических кислот, входящих в состав цветочного меда. Проведенный поляриметрический анализ позволил установить влияние кислой среды на процесс кольчато – цепной – таутомерии  $\alpha$  – глюкозы в меде, в результате чего необходимо соблюдать определенные методические условия при анализе углеводного состава водных проб меда.

**Литература**

Иванова И.К., Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Федорова А.И. Применение метода  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии для определения термической преобразованности меда // Химия растительного сырья, 2011. - №4. – С. 153– 156.



**Синтез диалкил 2,3-дициано-2-(2-оксоциклоалкил)сукцинатов**

*Иевлев М.Ю., Липин К.В.*

*Студент*

*Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия*

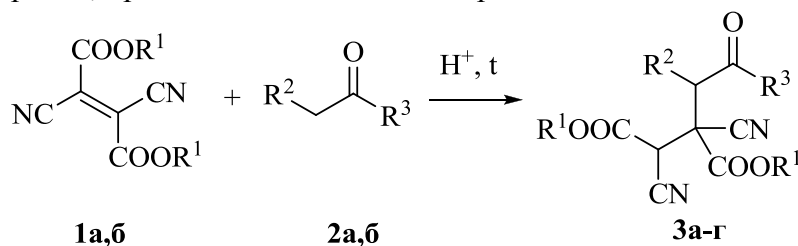
*E-mail: [hiliam@bk.ru](mailto:hiliam@bk.ru)*

Полицианозамещенные соединения одни из самых интересных объектов исследования в современной органической химии. Особую известность в этой сфере получили 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы (аддукты взаимодействия тетрацианоэтилена с кетонами), позволяющие легко и регионаправленно синтезировать гетероциклические структуры с заданным функциональным обрамлением, однако их свойства и превращения к настоящему времени уже довольно широко освещены в научной литературе [1, 2].

Целью данной работы является синтез новых перспективных органических субстратов на основе диалкил 2,3-дицианофумаратов, являющихся, как и тетрацианоэтилен, тетразамещенными алкенами с электронодефицитной двойной связью. Стоит отметить, что сведения об их взаимодействии с карбонильными соединениями в литературе характеризуются единичными публикациями [3].

Искомые соединения – продукты взаимодействия диалкил 2,3-дицианофумаратов с циклическими кетонами – были получены путем кипячения реакционной смеси с обратным холодильником и в условиях солянокислого катализа. Возможна также интенсификация процесса с помощью ультразвукового излучения.

Таким образом, принцип взаимодействия предполагает собой следующую реакцию:



**1a, 2a, 3a:**  $R^1=CH_3$ ,  $R^2+R^3=(CH_2)_3$ ;    **1б, 2a, 3в:**  $R^1=C_2H_5$ ,  $R^2+R^3=(CH_2)_3$ ;

**1a, 2б, 3б:**  $R^1=CH_3$ ,  $R^2+R^3=(CH_2)_4$ ;    **1б, 2б, 3г:**  $R^1=C_2H_5$ ,  $R^2+R^3=(CH_2)_4$ .

Строение соединений **3a-г**, предложено на основе методов ИК,  $^1H$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Структура соединения **3г** уточнена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Выходы полученных соединений составляют 61-67%

Синтезированные по данной методике диалкил 2,3-дициано-2-(2-оксоциклоалкил)сукцинаты являются впервые полученными перспективными субстратами, структурными аналогами 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов, что открывает множество направлений изучения их реакционной способности.

### Литература

1. Беликов М.Ю. Взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с аммиаком и аминами. // Автореф. дис. канд. хим. наук. - Казань. - 2011. - 23 с.
2. Липин К.В. Взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с галогеноводородными кислотами. // Автореф. дис. канд. хим. наук. - Чебоксары. - 2009. - 20 с.
3. Rappoport,Z.; Ladkani,D.; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999); (1974); p. 2595 – 2601

Синтез новых 3- и 8-производных 4-оксо-3Н,5Н-пиридазино[4,5-в]индолов

Калатошвили Акаки Зурабович

Аспирант

Тбилисский государственный университет имени Ив. Джавахишвили,

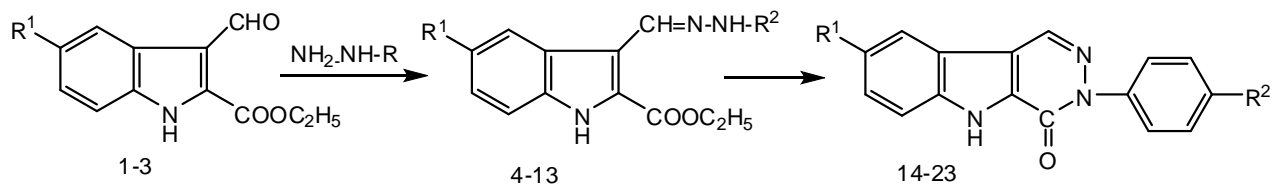
Факультет точных и естественных наук, Тбилиси, Грузия

E-mail: [kako\\_kala@yahoo.com](mailto:kako_kala@yahoo.com)

Гетероциклическая система пиридазиноиндола – азааналога  $\beta$ -карболина, кольцо которого составляет основу множества веществ с высокой физиологической активностью, давно привлекает внимание исследователей.

Синтезу и изучению производных изомерных пиридазиноиндолов посвящено множество сообщений. Многие из этих веществ проявляя высокую активность [1-4].

Целью настоящей работы является синтез новых 3- и 8-производных 4-оксо-3Н,5Н-пиридазино[4,5-в]индолов (14-23), содержащих представленные на схеме заместители, наличие которых открывает широкие возможности для целенаправленного синтеза соединений, перспективных в качестве действующих ингредиентов новых лекарственных препаратов.



R=Cl, Br, CH<sub>3</sub> (1-3);

R<sup>1</sup>=Cl, R<sup>2</sup>=p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (4-8, 14-18);

R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (9-13, 19-23);

Алдегиды (1-3) легко конденсируется с арилгидразинами. Выходы 84% и выше. Замыкание пиридазинового кольца осуществлено кипячением арилгидразонов в ледяной уксусной кислоте.

Структура полученных соединений подтверждена спектральными методами.

### Литература

1. Общая органическая химия, под ред. Р. Бартона и У. Оллиса. (1985) М.: Химия, т.8.
2. Campagna f., Palluoto F., Mascia M.P. (2003) Synthesis and biological evaluation of pyridazino[4,3-b]indoles and inleno[1,2-c]pyridazines as new ligands central and peripheral benzodiazepine receptors // *Farmaco*, v.58, p.129-140.
3. Ferzaz B., Braukt E., Bourkiaud G. and ets. (2002) (7-Chloro-N,N,5-trimethyl-4-oxo-3-phenyl-3,5-dihydro-4H-pyridazino[4,5-b]indole-1-acetavide), a Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligand, Promotes Neuronal Survival and repair // *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics*, v.301, N 3, p.1067-1078.
4. Velezhveva V.C., Brennan P.J., Marshakov V.Yu.and ets., (2004) Novel Pyridazino [4,3-b]-indoles with Duai Inhibitory Activity against *Mykobacterium tuberculosis* and Monoamine Oxidaze // *J. Med. Chem.*, v.47, N 13, p. 3455-3461.

**XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**  
**СИНТЕЗ 2-(Е)-(4-[N-МЕРКАПТОАЛКОКСИ]СТИРИЛ)ХИНОЛИНОВ ДЛЯ**  
**МОДИФИКАЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**  
**Карпов О.Н., Чащихин О.В.**

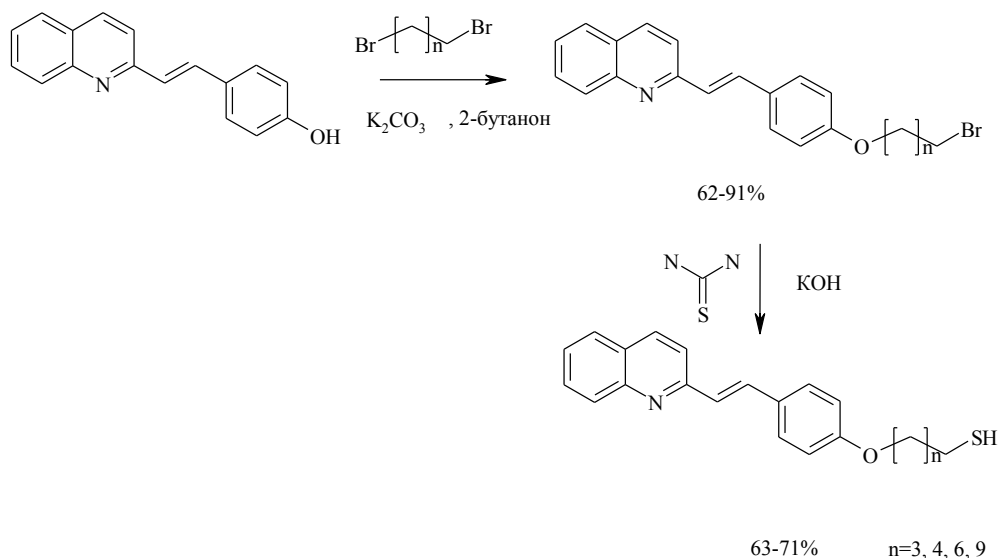
*Студенты*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет  
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия  
E-mail: o-karpov777@mail.ru*

В последнее время активно исследуются управляемые гибридные наноструктуры, в которых неорганическая наночастица (квантовая точка) модифицируется за счет связывания с органическим лигандом. Для модификации квантовых точек на основе CdSe–ZnS часто используются соединения, содержащие тиольный фрагмент [1, 2]. Управление свойствами квантовой точки в таких гибридных наноструктурах осуществляют путем "переключения" органического лиганда между (как минимум) двумя термодинамически стабильными состояниями.

Ранее нами было показано, что в качестве такого "переключателя" можно использовать производные 2-стирилхинолина, которые переходят из одного состояния в другое под действием света и/или протона.

В настоящей работе осуществлен синтез новых производных 2-стирилхинолина с тиольным фрагментом для модификации квантовых точек.



Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H, ИК, масс- и УФ-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00751).

#### Литература

1. Erno Z., Yildiz I., Gorodetsky B., Raymob F. M., Branda N. R. Optical control of quantum dot luminescence via photoisomerization of a surface-coordinated, cationic dithienylethene // *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, **9**, 249–253.
2. Klajn R., Stoddart J.F, Grzybowski B.A.. Nanoparticles functionalized with molecular and supramolecular switches // *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2203–2237.

Фотохимия полиареновых комплексов рутения

Карслян Э.Э., Коновалов А.И., Перекалин Д.С., Кудинов А.Р.

Научный сотрудник, кандидат химических наук

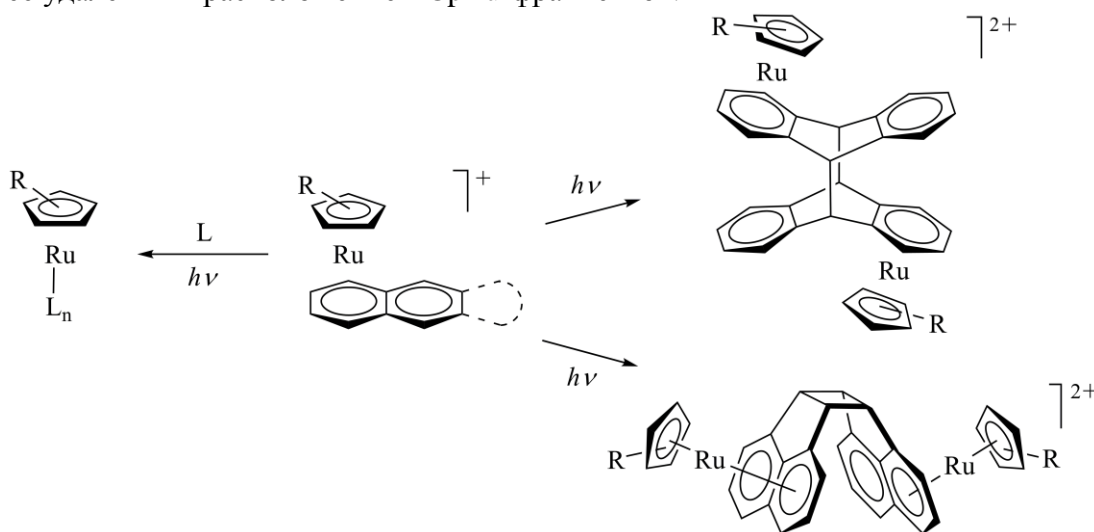
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: e.karslyan@gmail.com

Комплексы переходных металлов с поликонденсированные ароматическими соединениями, привлекают повышенное внимание исследователей с точки зрения разработки новых оптических и полупроводниковых систем, а их высокая реакционная способность обуславливает широкое применение в синтезе и катализе.

Данное исследование посвящено синтезу циклопентадиенильных комплексов рутения с полиаренами (нафталин, антрацен, фенантрен, пирен и аценафтилен), а также изучению их свойств и реакционной способности в фотохимических условиях.

Нами найдено, что такие комплексы фотохимически активны и в условиях облучения видимым светом могут реагировать как с другими лигандами (замещение полиарена), так и сами с собой (димеризация). Замещение полиарена наблюдается в случае облучения комплексов рутения с нафталином и фенантrenom. С использованием данного подхода был разработан универсальный метод синтеза ареновых и полусэндвичевых CpRu-комплексов [1,2,3]. В аналогичных условиях комплексы с антраценом и аценафтиленом претерпевают реакции [6+6] и [2+2] димеризации, соответственно [4]. В обоих случаях наблюдается селективное образование изомеров с наиболее удаленным расположением CpRu-фрагментов.



Литература

1. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, P. V. Petrovskii, Yu. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, A. S. Kononikhin, E. N. Nikolaev, A. R. Kudinov, Simple Synthesis of Ruthenium  $\pi$ -Complexes of Aromatic Amino Acids and Small Peptides. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8466.
2. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, A. O. Borissova, A. R. Kudinov, Convenient synthesis of the ruthenium complexes CpRu(diene)X (X = Cl, Br, I) by naphthalene substitution in [CpRu(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>. *Mend. Comm.*, **2010**, *21*, 82.
3. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, P. V. Petrovskii, A. O. Borissova, K. A. Lyssenko, A. R. Kudinov, Arene exchange in the ruthenium-naphthalene complex [CpRu(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, DOI: 10.1002/ejic.201100928.
4. E. E. Karslyan, A. I. Konovalov, A. O. Borissova, P. V. Petrovskii, A. R. Kudinov, Photodimerization of the anthracene ruthenium complexes [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R)Ru(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)]<sup>+</sup> (R = Me, CH<sub>2</sub>OMe). *Mend. Comm.*, **2011**, *21*, 309.

Синтез потенциальных светостабилизаторов на основе пиридиновых замещённых  
2Н-бензотриазола

Ковальчук А.С., Ивлев А.А.

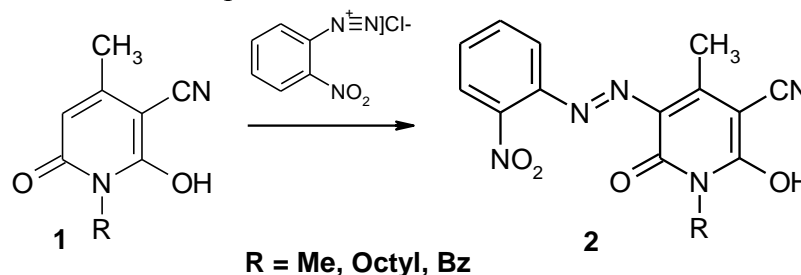
Студент

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

e-mail: [the-company-man@mail.ru](mailto:the-company-man@mail.ru)

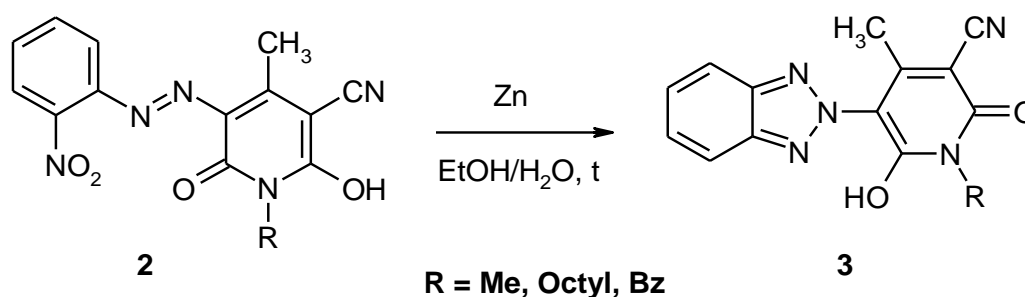
Одним из средств предотвращения протекания процессов фотодеструкции является использование светостабилизаторов. Светостабилизаторы представляют собой химические соединения, способные вступать в физические и химические реакции с продуктами разложения макромолекул [1]. Эффективность применения зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также свойств, размеров и формы стабилизируемого материала. При выборе светостабилизаторов необходимо учитывать их поглощающую способность и собственную светостойкость, а также ряд технических факторов – совместимость с материалом, устойчивость в процессе переработки и изготовления изделия, летучесть, токсичность и др. [2].

Основным методом получения 2-замещённых 2Н-бензотриазолов является восстановительная циклизация о-нитроазосоединений в щелочных средах. Поэтому первый этап нашей работы заключался в получении 1-алкил-2-гидрокси-4-метил-5-(2'-нитрофенилазо)-6-оксо-3-цианопиридинов (2):



Пиридон (1) получают по методу Ганча взаимодействием соответствующего цианоамида с ацетоуксусным эфиром в среде моноэтаноламина.

При проведении восстановительной циклизации могут быть использованы различные восстановители. Нами была выбрана цинковая пыль в водно-спиртовом растворе щелочи [3].



Таким образом было получено три цианопиридина бензотриазольного ряда (3), интенсивно поглощающие в области 280 – 360 нм, что обеспечивает возможность использования их в качестве светостабилизаторов.

#### Литература

1. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек: пер. с англ. В.Б. Иванова. Под ред. Н.М. Эмануэля. М.: Мир, 1978. 675 с
2. Бучаченко А. Л., Эмануэль Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров. М.: Наука. – 1988. – 368 с.
3. Способ получения 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензтриазола: пат. 2107684 Рос. Федерация. № 96104189/04; заявл. 29.02.96; опубл. 27.03.98.

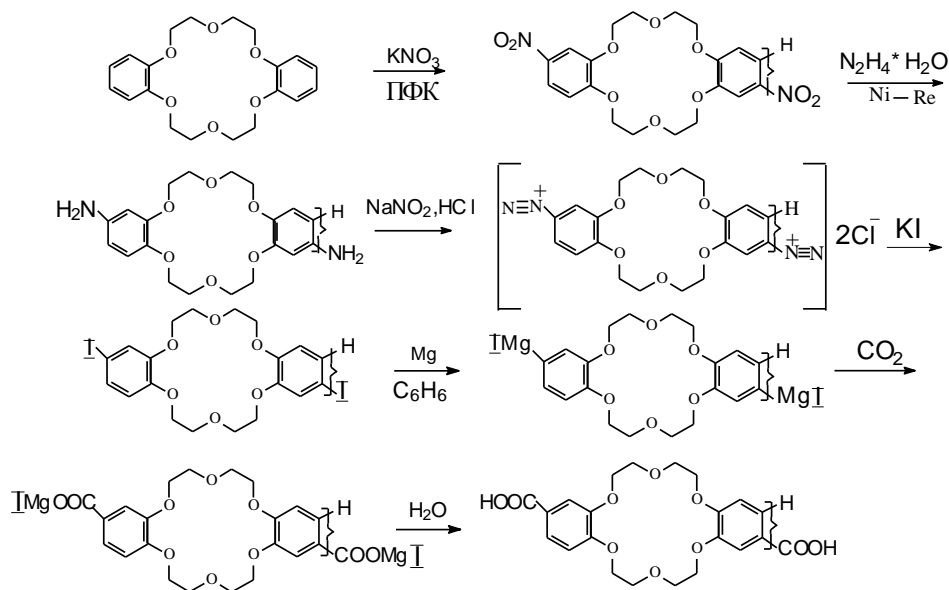
Новый способ введения карбоксильной группы в молекулу дибензо-18-краун-6

Козинская Любовь Константиновна, Кузнецов Данил Владимирович  
Аспирант

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174, Ташкент,  
Вузгородок, химический факультет  
e-mail: [tas-ainisa@yandex.ru](mailto:tas-ainisa@yandex.ru)

Ранее мы получали дибензо-18-краун-6-дикарбоновую кислоту реакцией ацетилирования дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) с последующим окислением ацетильной группы в карбоксильную [1].

Представлялось интересным осуществить синтез этой кислоты с помощью реакции Гриньяра из ДБ18К6-магнийгалогенида и углекислого газа в условиях межфазного катализа (в бензоле) по следующей схеме:



Для сравнения были проведены реакции фенилмагниийодида с  $\text{CO}_2$  в классических условиях реакции Гриньяра (в эфире) и в бензоле. В последнем случае желаемый продукт не был получен. При проведении этой реакции в присутствии ДБ18К6 бензойная кислота была получена как в эфире, так и в бензоле, причем в обоих случаях выход продукта увеличился.

Полученные данные говорят о том, что в бензоле реактив Гриньяра образует комплекс по макроциклу, который выполняет роль катализатора фазового переноса. Полученные результаты согласуются с данными украинских химиков об образовании более устойчивых комплексов ДБ18К6 с арилмагниийгалогенидами в бензоле [2].

### Литература

1. Ташмухамедова А.К., Полешко И.В., Стемпневская И.А., Хим. Природ. Соедин., 1983, №1, с. 95-98.
2. Богатский А.В., Чумаченко Т.К., Лукьяненко Н.Г., Лямцева Л.Н., Старовойт И.А., ДАН СССР, 1980, №251, с. 113-115.

Нуклеофильное пентафторфенилирование нитроалкенов

Кондратьев Николай Сергеевич

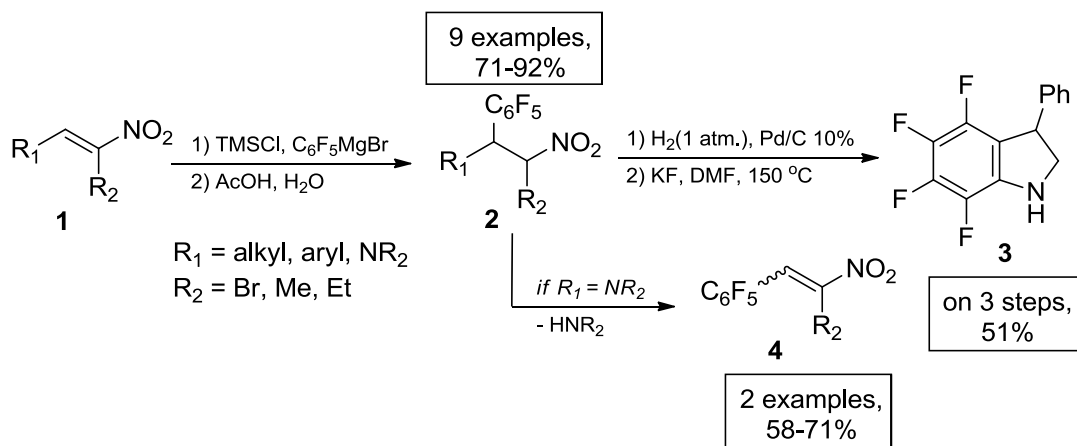
Студент

Высший Химический Колледж Российской Академии Наук, Москва, Россия

E-mail: tovarisch.kondratyev@gmail.com

В настоящее время фторсодержащие органические соединения вызывают большой интерес в фармацевтике и медицинской химии. Существует множество методов введения в молекулу перфторированных групп. Так, например, в литературе описаны многочисленные примеры эффективного присоединения фторсодержащих анионов к  $C=O^1$  и  $C=N^2$  связям. В то же время, реакции переноса перфторированных групп на акцепторные олефины мало изучены. В эту реакцию вступают лишь специфические типы субстратов.

В ходе настоящей работы мы исследовали реакцию нуклеофильного присоединения  $C_6F_5MgBr$  к различным нитроалкенам. Соединения этого класса склонны вступать в реакцию анионной полимеризации, поэтому выход продукта первоначально не превышал 43%. В ходе оптимизации нам удалось решить эту проблему с помощью стабилизации образующегося в ходе реакции нитронат-аниона под действием триметилхлорсилана. Эффективность данного метода была продемонстрирована на широком круге нитроалкенов, содержащих различные заместители  $R_1$  и  $R_2$ .



Продукты **2** могут быть трансформированы в замещённые тетрафториндолины. Это превращение было осуществлено на одном примере с путём восстановления нитрогруппы с последующей циклизацией полученного амина в тетрафториндолин **3** по модифицированным литературным методикам.

1. G. K. Surya Prakash, Andrei K. Yudin. Perfluoroalkylation with Organosilicon Reagents. //Chemical Reviews, 1997, №97, p. 757-786.
2. Alexander D. Dilman, Vitalij V. Levin. Nucleophilic Trifluoromethylation of C=N Bonds. // The European Journal of Organic Chemistry, 2011, p. 831-841.
3. Alexander D. Dilman, Vitalij V. Levin, Pavel A. Belyakov, Marina I. Struchkova, Vladimir A. Tartakovskiy. Nucleophilic trifluoromethylation of arylidenemalononitriles. //Tetrahedron Letters. 2008, №49, p.4352-4354.

## *XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

### **Улучшенное эмпирическое описание молекулярного электростатического потенциала для органических молекул, содержащих формально заряженные группы**

***Кортаев Александр Валерьевич***

*студент*

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

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mysystem@mail.ru*

Электростатические взаимодействия играют важнейшую роль в молекулярном моделировании и являются определяющими в случае присутствия в молекуле заряженных фрагментов. Поскольку зарядовое распределение не может быть определено однозначно и существует множество вариаций и схем, то важной задачей прикладного моделирования является выбор адекватного зарядового распределения.

Для получения атомных зарядов успешно используются методы выравнивания электроотрицательности (ЭО). Однако один набор параметров неудовлетворительно описывает протонированные и депротонированные формы функциональных групп, что приводит к введению дополнительных параметров, что в свою очередь приводит к их плохой определенности.

В методах расчетов зарядов на основе выравнивания ЭО для повышения наглядности и простоты функция энергии системы в зависимости от заряда, как правило, представлена полиномиальной моделью (чаще – в виде квадратичной формы). Для большого разброса величин зарядов, что характерно для моделирования заряженных форм, квадратичная модель дает качественно неверное описание. Решить эту проблему позволит использование экспоненциальной модели.

В рамках работы произведено сравнение квадратичной и экспоненциальной моделей. Качество подобранных параметров оценивалось достигаемой точностью воспроизведения эталонного молекулярного электростатического потенциала (МЭП), полученного в результате неэмпирического квантово-механического расчета [1], при помощи рассчитываемого зарядового распределения. Оптимизация параметров и сравнение проводилось на представительной выборке органических молекул, содержащих наиболее распространенные функциональные группировки, как в незаряженном, так и в заряженном состояниях.

В результате работы удалось получить возможность адекватного описания зарядового распределения, рассчитанного эмпирическим методом, с применением единого набора параметров для различных зарядовых форм функциональных групп.

Проделанная работа важна для повышения качества описания межмолекулярных взаимодействий органических структур, содержащих формально заряженные группировки (ионные жидкости, нуклеиновые кислоты, полипептиды, олигосахариды).

### **Литература**

1. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)



Модификация стероидов с помощью медь-катализируемых реакций

Котовщиков Юрий Николаевич

Студент

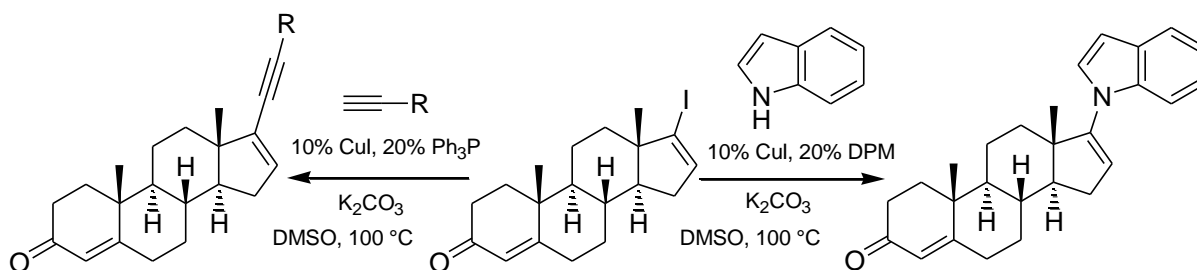
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

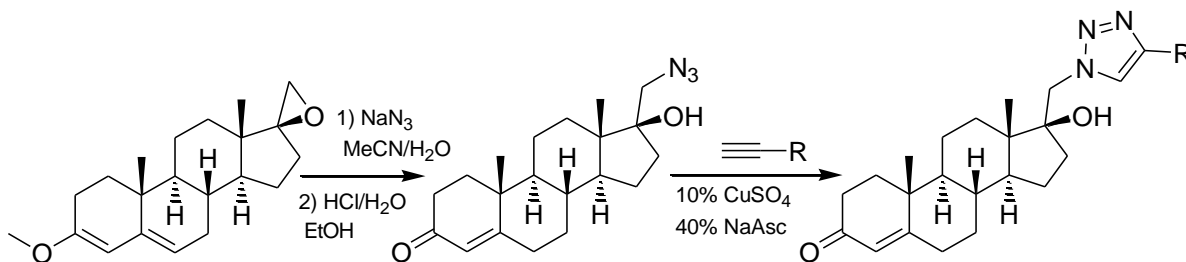
E-mail: yuri-chem@mail.ru

Среди природных соединений стероиды занимают особое положение, связанное с их высокой биологической активностью и участием в важнейших процессах, протекающих в организме. Модификация стероидной молекулы является «инструментом тонкой настройки», позволяющим влиять на фармакологические свойства получаемого вещества. Обнаружено, что введение гетероциклических заместителей в 17 положение приводит к соединениям, которые ингибируют 17-альфа-гидроксилазу и могут применяться при лечении заболеваний предстательной железы [1]. Для синтеза подобных веществ могут быть использованы катализируемые переходными металлами реакции кросс-сочетания [2]. Поэтому разработка эффективных каталитических методов введения функциональных заместителей в молекулы стероидов является актуальной синтетической задачей.

В данной работе изучено медь-катализируемое кросс-сочетание стероидных винилиодидов с ацетиленами и индолом. Исследовано влияние природы лиганда, основания, растворителя, температуры на степень конверсии и количество побочного продукта восстановления (протодеиодирования). Предпринята попытка изучения некоторых аспектов механизма данного превращения.



Введение триазольного фрагмента легко осуществляется путём медь-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения стероидных азидов к терминальным ацетиленам. Реакции проходили с высоким выходом и в мягких условиях, позволяя вводить заместители с различными функциональными группами (-OH, -NO<sub>2</sub> и др.).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00265-а).

### Литература

1. Ling Y., Li J., Liu Y., Kato K., Klus G.T., Brodie A. 17-imidazolyl, pyrazolyl, and isoxazolyl androstene derivatives. Novel steroidal inhibitors of human cytochrome C<sub>17,20</sub>-lyase (P450<sub>17α</sub>). // J. Med. Chem. 1997. V. 40. № 20. P. 3297-3304.
2. Chao J., Ling Y., Liu X., Luo X., Brodie A.M.H. A versatile synthesis of 17-heteroaryl androstenes via palladium-mediated Suzuki cross-coupling with heteroaryl boronic acids. // Steroids. 2006. V. 71. № 7. P. 585-590.

Превращения перекисных продуктов озонлиза  $\Delta^3$ -карена и  $\alpha$ -пинена в смеси метанол – вода под действием гидрохлоридов гидроксиламина и семикарбазида  
 Легостаева Ю.В.<sup>1</sup>, Гарифуллина Л.Р.<sup>1</sup>, Идрисова З.И.<sup>2</sup>

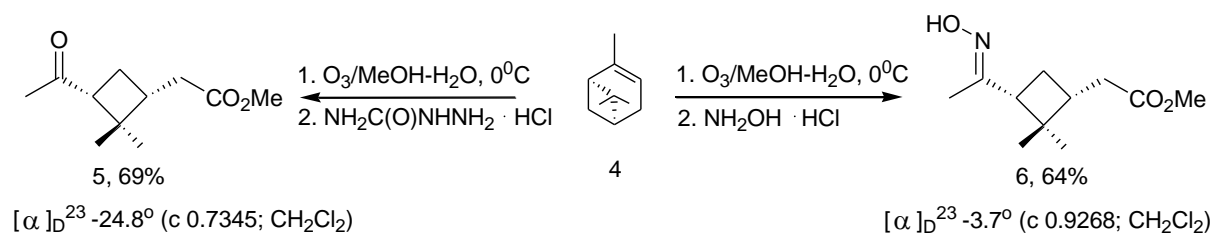
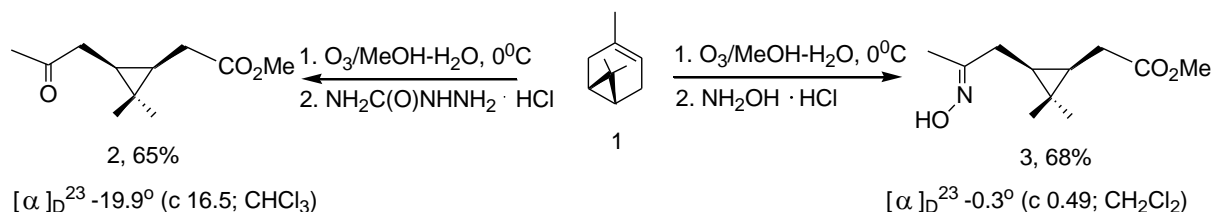
Научный сотрудник, к.х.н.; аспирант; магистрант

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук,  
 e-mail: [legost161182@rambler.ru](mailto:legost161182@rambler.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет»

Ранее [1] нами было показано, что солянокислые семикарбазид и гидроксиламин являются эффективными реагентами превращения перекисных продуктов озонлиза олефинов в метаноле в сложные метиловые эфиры, карбонильные соединения и их азотсодержащие производные. В данном сообщении представлены результаты исследования превращений перекисных продуктов озонлиза природных бициклических монотерпенов [ $\Delta^3$ -карена (*ee* 100%) (1) и (-)- $\alpha$ -пинена (*ee* 86%) (4)] под действием тех же восстановителей в смеси метанол-вода. Установлено, что при использовании гидрохлорида семикарбазида образуются кетоэфиры (2) и (5), солянокислого гидроксиламина – кетоксимоэфиры (3) и (6).



### Литература

- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Толстикова Г.А. Исследование превращений перекисных продуктов озонлиза природных олефинов под действием азотсодержащих органических соединений в метаноле // Химия природных соединений. 2009, № 3. с. 272-275.

**Синтез адамант-1-ил содержащих азолов с использованием 1,3-дегидроадамантана**

**Лысых Б.А.**

*Аспирант*

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

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

Гетероциклические производные адамантана активно исследуются как потенциальные лекарственные препараты, так как введение адамантильного радикала часто изменяет и усиливает биологическую активность веществ [1,2,3].

Перспективным путем синтеза N-адамантилсодержащих пиразолов является использование в качестве исходного реагента мостикового напряженного [3.3.1]пропеллана - 1,3-дегидроадамантана (ДГА), имеющего большое сродство к протону.

Нами впервые была осуществлена реакция 1,3-дегидроадамантана со следующими классами гетероциклических соединений:

-пиразолами-1*H* (пиразолом, 3(5)- и 4- замещенными пиразолами, 3,5 – дизамещенными пиразолами, 3,4,5- тризамещенными пиразолами, N- замещенными пиразолами);

- имидазолами (имидазол, 2-метилимидазол, бензимидазол);

-1,2,4-триазолами-1*H* (1,2,4-триазолом-1*H*, 3(5)-замещёнными, 3,5-дизамещёнными 1,2,4-триазолами-1*H*, 1,2,3-бензотриазолом);

- тетразолами (5-метилтетразолом).

-3*R*-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновыми кислотами.

Структуры исходных 1*H*-пиразолов и 1*H*-1,2,4-триазолов отличались природой и количеством заместителей, что позволяло влиять в широких пределах на их кислотно-основные свойства. 1*H*-Пиразолы содержали как электронодонорные (метил-, 1-адамантил-) так и электроноакцепторные заместители: фенил-, трифторметил-, бром-, нитро-, гидроксигруппы и другие, а также аминокгруппы. 1*H*-1,2,4-триазолы содержали электронодонорные (метил-, тиометил-) так и электроноакцепторные заместители: бром-, нитро-, аминокгруппы.

Установлено, что структура получаемых в конкретных случаях адамантилазолов зависит от строения исходного азола, его кислотно-основных свойств, наличия таутомерных превращений, условий реакции, природы растворителя. В ряде случаев наблюдалось образование также продуктов C-адамантилирования 1*H*-пиразолов (~5-10%). Адамантилирование N-замещенных азолов ДГА протекает по углеродным атомам гетероароматического цикла.

Структура продуктов подтверждена методами ЯМР<sup>1</sup>H- и масс-спектроскопией, а состав - хромато-масс-спектрометрией.

Таким образом, разработан удобный некаталитический одностадийный метод получения адамант-1-ил- содержащих азолов с высокими выходами, в мягких условиях.

#### **Литература**

1. Makarova N.V., Boreko E.I., Moiseev I.K., Pavlova N.I., Nikolaeva S.N., Zemtsova M.N., Vladyko G.V. Search for new drugs. Antiviral activity of adamantane-containing heterocycles. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol.36, №1, 2002, pp.3-6.

2. Ebtehal Suliman Al Abdullah. Synthesis and biological testing of new 1-adamantyl derivatives. // Ph. D. Degree in Pharmaceutical Sciences "Pharmaceutical Chemistry" in the College of Pharmacy, King Saud University, 2007.

3. Boigegrain R., Brouard A., Canton M., Heaulme M., Gueudet C., Gully D., Jeanjean F., Leyris R., Molimard J. C., Poncelet M. Biochemical and pharmacological profile of a potent and selective nonpeptide antagonist of the neurotensin receptor. // *Proc Natl Acad Sci USA*. 1993 January 1; 90(1): 65–69.

Особенности реакций 1-фенил 3,5-диамино-1,2,4-триазола с алкилгалогенидами

Мажарова<sup>1</sup> А.Г., Астахов<sup>2</sup> А.В.

<sup>1</sup> аспирант; <sup>2</sup> научный сотрудник, кандидат химических наук

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),

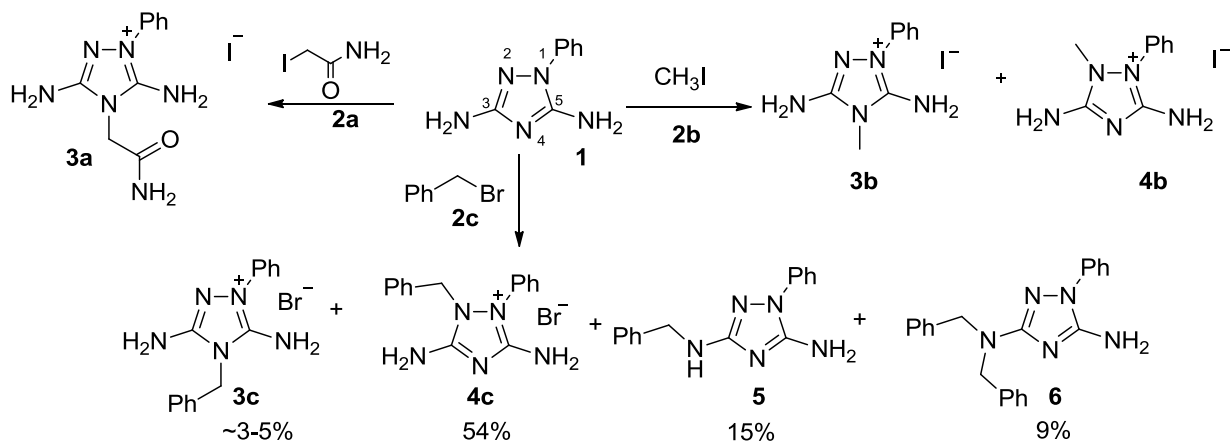
химико-технологический факультет, Новочеркасск, Россия

E-mail: fghore@gmail.com

Литературные данные по взаимодействию 1-замещенных C-амино-1,2,4-триазолов с алкилирующими агентами до настоящего времени носят противоречивый характер [1,2]. Поэтому исследование алкилирования 1-замещенных 3,5-диамино-1,2,4-триазолов является актуальной задачей. В данной работе обсуждаются особенности реакции 1-фенил 3,5-диамино-1,2,4-триазола (**1**) с алкилгалогенидами.

Установлено, что взаимодействие соединения **1** с йодацетамидом протекает селективно и приводит к образованию соединения **3a** с выходом до 80 % (схема 1). При алкилировании 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола йодометаном образуется смесь изомеров **3b** и **4b** – продуктов алкилирования по положениям N2 и N4 триазольного цикла (схема 1). Реакция 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензилбромидом **2c** протекает с участием не только эндоциклических атомов азота (положение 2 и 4), но и по экзоциклической аминогруппе в положении 3. Соединения **4c**, **5** и **6** удалось выделить и охарактеризовать (схема 1).

Схема 1



Отдельными экспериментами нами показано, что образование алкиламинов **5** протекает в результате прямого алкилирования аминогруппы, а не в результате перегруппировки Димрота соединений **3c**. Выделение соединения диалкилпроизводного **6** из реакционной смеси является дополнительным подтверждением сделанных выводов.

Строение полученных соединений **3-6** подтверждено спектральными данными (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, НМВС, масс-спектрометрии и др.) и доказано на основе рентгеноструктурного анализа соединений **3b** и **4c**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (контракт П1297).

### Литература

- Anders E., Wermann K., Wiedel B., Van den Eynde J.-J. / Highly Selective Alkylation of 5-Amino-1-methyl-1H-1,2,4-triazole with 1-(1-Chloroalkyl)pyridinium Chlorides under Formation of Novel Geminal Bis(heteroarylium) Salts: A Combined Experimental/MO-Theoretical Study // *Lieb. Ann.* – 1997. – N 4. – P. 745-752
- Steck E.A., Brundage R.P., Fletcher L.T. / Some Guanazole Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80, N. 15. – P. 3929-3931

## ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ

Матвеева А. А., Батова Н.А.

Аспирант, студент

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

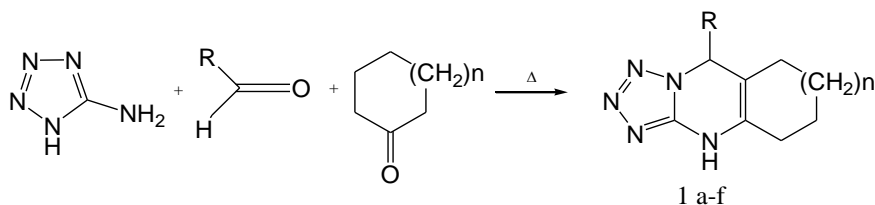
E-mail: [annamatveeva2008@ya.ru](mailto:annamatveeva2008@ya.ru)

Настоящая работа выполнена в области химии конденсированных азотсодержащих гетероциклов и посвящена поиску пути регионаправленного синтеза тетразолопиримидинов.

Ранее нами при взаимодействии 3-амино-4Н-1,2,4-триазола и 5-амино-1Н-1,2,3,4-тетразола с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами циклогексанового ряда были получены азолахиназолины линейного строения с примесью изомеров с угловым сочленением колец [1].

В продолжение этих исследований мы изучили возможности трехкомпонентной конденсации применительно к синтезу тетразолопиримидинов, аннелированных карбоциклами C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>.

Реакции осуществлялись кипячением эквимольных количеств 5-амино-1Н-1,2,3,4-тетразола, альдегида (фурфурол, бензальдегид) и кетона (циклогексанон, циклогептанон, циклооктанон). При этом с выходами 40-68 % получены частично восстановленные тетразолоцикланопиримидины 1 а-f.



n=1: R=2-фурил (1a), Ph (1b); n=2: R=2-фурил (1c), Ph (1d);  
n=3: R=2-фурил (1e), Ph (1f)

В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах синтезированных соединений 4 а-f ключевые сигналы NH (с 8.75-9.74 м.д.) и метинового (с 5.97-6.20 м.д.) протонов свидетельствуют о линейном сочленении карбо- и гетероколец и следовательно о региоспецифичности реакции.

Строение и молекулярная структура 9-(2-фурил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро[1,2,4]тетразоло[5,1-b]хиназолина (1a), выделенного в виде хорошо образованных кристаллов из раствора ДМФА-Pr<sup>i</sup>OH, однозначно установлено методом РСА. Данные РСА депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 843484).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности трехкомпонентной циклоконденсации в построении индивидуальных изомеров тетразолоцикланопиримидинов линейного строения.

### Литература

[1] Матвеева А.А. Синтез и строение потенциально биологически активных азолахиназолинов на основе илиденциклогексанонов и аминокетолов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Из-во ИрГТУ. 2011, №1, С. 18-20.

Научный руководитель д.х.н. профессор Кривенько А.П.

**Твердые цинковые комплексы цефалоспоринов**

*М.Н. Маякова*

*Магистрант*

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

*E-mail: marysya\_m@mail.ru*

В настоящее время одними из наиболее часто применяемых медицинских препаратов являются антибиотики группы цефалоспоринов. И одной из задач аналитической и фармацевтической химии является более полное изучение их свойств и влияния на организм человека, а также изучение взаимодействия их с биометаллами. Синтезированы и выделены в твердом состоянии комплексные соединения бета-лактамных антибиотиков цефазолина, цефтриаксона, цефотоксима с цинком.

Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, исследованы методами ИК спектроскопии и определена антимикробная активность, также были для полученных соединений записаны термограммы ДСК в пределах 40–370 °С со скоростью сканирования 10°С/мин в среде азота на приборе Diamond DSC (PerkinElmer). ИК Спектры записаны на Фурье ИК спектрофотометре Equinox 55 (Brucker) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> для образцов в виде таблеток с КВг. Чувствительность выделенных микроорганизмов к антибиотикам определялась методом диффузии в агар-агар на среде Muller-Hinton в соответствии с методиками, рекомендованными NCCLS.

В ИК спектрах наблюдается изменение частоты и интенсивности полос поглощения антибиотиков в комплексах, а по результатам анализов по определению чувствительности микроорганизмов к полученным веществам выяснено, что активность антибиотика не снижается, на термограммах ДСК прослеживается увеличение температуры и энтальпии разложения цинковых комплексов по сравнению с натриевыми солями цефалоспоринов. Полученные результаты говорят об образовании прочных координационных связей ковалентного характера аниона цефалоспорина (цефазолина, цефтриаксона, цефотоксима) с цинком.

Металлокомплексы цефалоспоринов перспективны для применения в качестве антимикробных препаратов в медицине (в частности, комплексы цинка) и в качестве электродноактивных веществ химических сенсоров в химическом анализе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере на 2012 г.*

**Синтез и реакции гетероциклизации фосфониево-иодониевых илидов**

**Мелихова Е.Ю.**

Студент

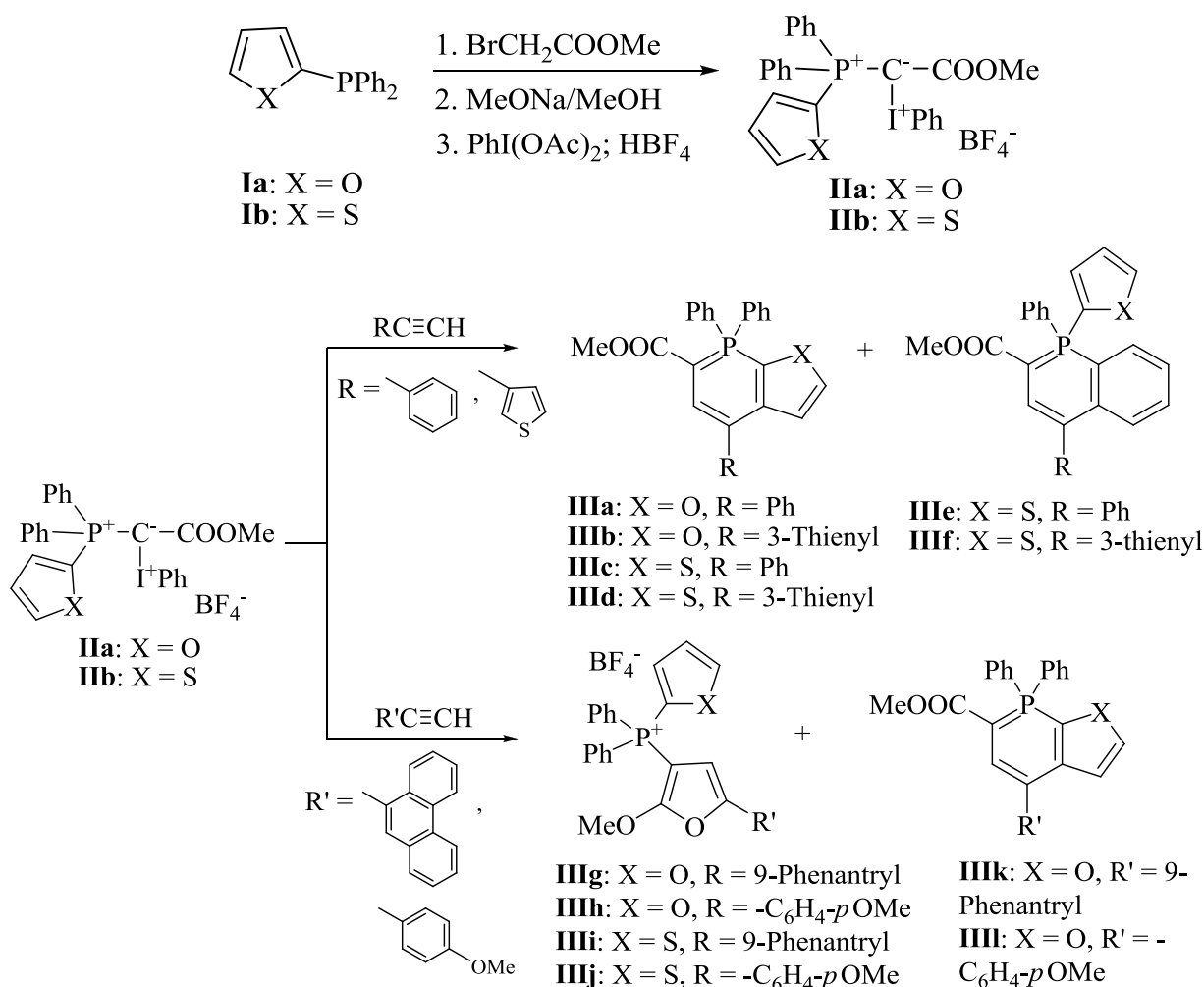
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
kate\_melikhova@yahoo.com

В продолжение работ нашей лаборатории [1, 2] были получены ранее не описанные фосфониево-иодониевые илиды **IIa** и **IIb**. Исследовано направление реакции гетероциклизации данных илидов с ацетиленами в зависимости от гетероциклического заместителя у атома фосфора и заместителя при тройной связи в ацетилене.

**Литература**

1. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Pavlova A. S., Mironov A. V., Borisenko A. A., Gleiter R., Zefirov N. S. Heterocycles from Phosponium-Iodonium Ylides. Photochemical Synthesis of  $\lambda^5$ -Phosphinolines // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 9428-9432.
2. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Taranova M. A., Mironov A. V., Borisenko A. A., Gleiter R., Zefirov N. S. Photochemical Synthesis of Phosphinolines from Phosponium-Iodonium Ylides // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 566-572.

**Иллюстрации**



Палладий-катализируемое азидокарбонилирование

Милосердов Федор Михайлович

Студент

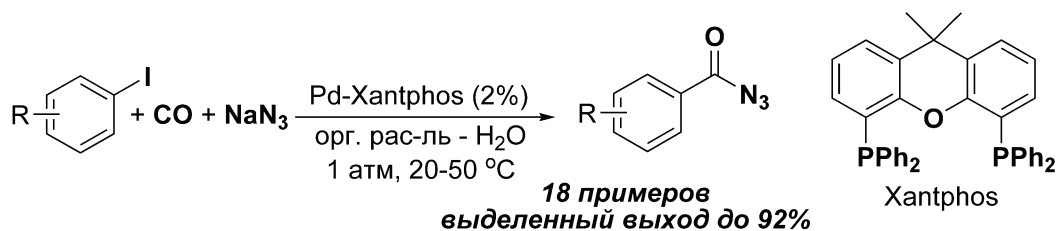
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

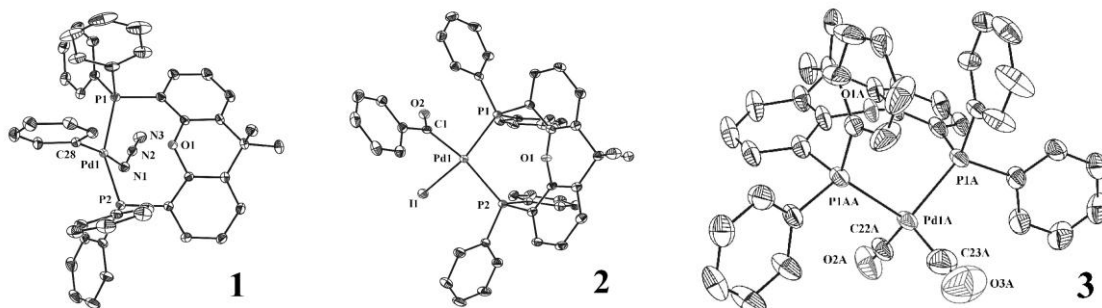
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Таррагона, Испания

E-mail: miloserdovfm@yandex.ru

Бензоил азиды – важный класс химических соединений, который используется для получения разнообразных синтетически значимых веществ, таких как изоцианаты, ароматические амиды, иминофосфораны и оксазолы [1]. Классические методы синтеза бензоил азидов требуют использования стехиометрических количеств вспомогательных реагентов (кислотных активаторов и окислителей) и условий, которые зачастую не совместимы с реакционноспособными заместителями в ароматическом кольце.



В ходе данной работы была впервые показана возможность Pd-катализируемого ароматического азидокарбонилирования. Тщательный поиск условий проведения реакции вместе с интенсивным изучением ее механизма позволили подобрать условия, достаточно мягкие для избежания губительных для реакции процессов: перегруппировки Курциуса образующихся бензоил азидов и дезактивации катализатора в результате реакции фосфинового лиганда с бензоил азидом (реакция Штаутдингера). В результате, открытая нами реакция идет в мягких условиях (при температуре 25-50°C и атмосферном давлении) и позволяет по простой, легко воспроизводимой методике получать бензоил азиды из соответствующих арилиодидов, CO и NaN<sub>3</sub> с высокими выходами (80-90%). Также была показана высокая толерантность условий проведения реакции к различным заместителям (18 примеров) и возможность прямого “one-pot” получения бензамидов, иминофосфоранов, изоцианатов и мочевины, без выделения первоначально образующихся бензоил азидов. В ходе изучения механизма реакции были синтезированы и структурно охарактеризованы важные, для понимания протекающих в системе процессов, комплексы [(Xantphos)Pd(Ph)(N<sub>3</sub>)] **1**, [(Xantphos)Pd(PhCO)(I)] **2**, и [(Xantphos)Pd(dba)]·1.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·[(Xantphos)Pd(CO)<sub>2</sub>] **3**. По результатам работы опубликовано краткое сообщение [2].



Литература

1. Bräse, S., Banert, K. *Organic Azides: Syntheses and Applications*. Chichester: Wiley & Sons. **2010**.
2. Miloserdov F.M., Grushin V.V. Palladium-catalyzed aromatic azidocarbonylation // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, in press (DOI: 10.1002/anie.201200078).



Синтез оптически чистого макрогетероцикла, содержащего гидразидный и сложноэфирные фрагменты, из *l*-ментола

Мингалева Г.Р., ШUTOва М.А.

Младший научный сотрудник, аспирант

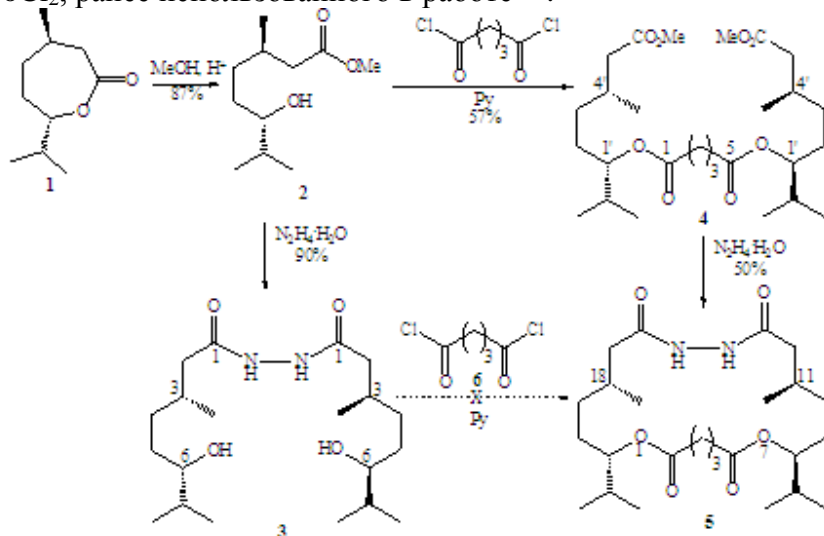
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, Россия

E-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

В данном сообщении представлен путь синтеза оптически чистого метил- и изопропил-разветвленного 21-членного макроцикла с потенциальной биологической активностью, содержащего гидразидную и сложноэфирные группы, из доступного природного *l*-ментола.

Схема синтеза основана на хемо- и региоселективных превращениях ментолактона (**1**), доступного из природного *l*-ментола в 2 стадии<sup>[1]</sup>. Перезэтерификацией циклического эфира (**1**) с помощью метанола в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> был получен метил-(3*R*,6*S*)-6-гидрокси-3,7-диметилоктаноат (**2**), [2+1]-конденсация которого с хлорангидридом глутаровой кислоты приводила к образованию бис[(1*S*,4*R*)-изопропил-6-метокси-4-метил-6-оксогексил]пентандиоата (**4**). Вовлечение последнего в реакцию [1+1]-конденсации с гидразингидратом позволило получить целевой макрогетероцикл (**5**) с гидразидной и сложноэфирными группами.

Альтернативная попытка синтеза макроцикла (**5**) реакциями [2+1]-конденсации метил-(3*R*,6*S*)-6-гидрокси-3,7-диметилоктаноата (**2**) с гидразингидратом и последующей [1+1]-конденсации полученного 1,2-бис((3*R*,6*S*)-6-гидрокси-3,7-диметил-1-оксооктил)гидразина (**3**) с хлорангидридом глутаровой кислоты оказалась безуспешной на второй стадии даже при смене растворителя (1,4-диоксан на CCl<sub>4</sub>) и добавке катализатора CoCl<sub>2</sub>, ранее использованного в работе<sup>[2]</sup>.



Структуры полученных ациклических соединений (**3**, **4**) и макролида (**5**) доказаны методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, молекулярная масса подтверждена данными хроматомакс-спектрометрии.

**Литература:**

1. Ишмуратов Г. Ю., Яковлева М. П., Ганиева В.А., Муслухов Р.Р, Толстикова Г. А., Изучение подходов к синтезу перспективного хирального синтона – изопропил-4*R*-метил-6-йодгексаноата – из L-(-)-ментола // Химия природ. соедин., 2005, Т. 33.
2. Катаев В.Е., Милицина О.И., Стробыкина И.Ю., Ковыляева Г.И., Мусин Р.З., Федорова О.В., Русинов Г.Л., Зуева М.Н., Мордовской Г.Г., Толстикова А.Г. Синтез и противотуберкулезная активность диэфиров на основе изостевиола и дикарбоновых кислот // Хим. – фарм. Журн., 2006, Т. 40, № 9. – С. 12-13.

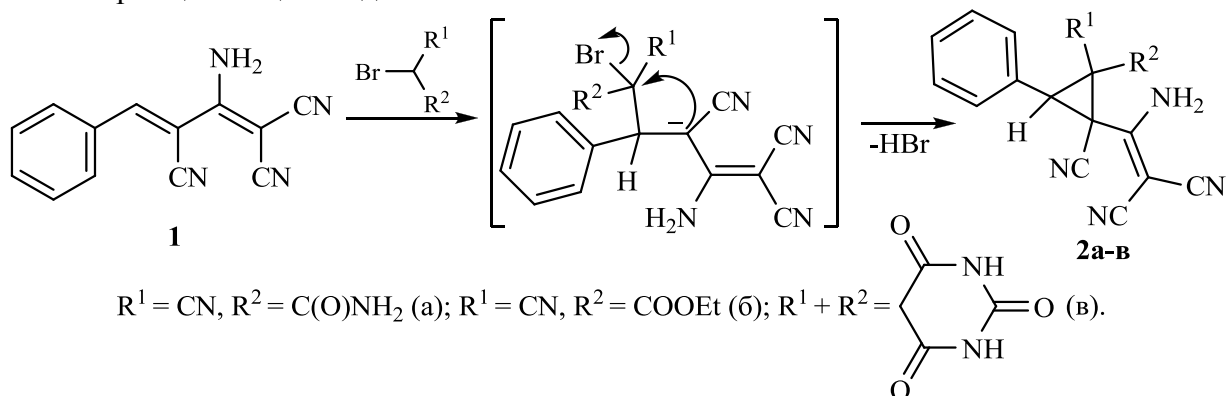
Взаимодействие 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов с бромпроизводными метиленактивных соединений

Михайлов Д.Л., Бардасов И.Н.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия  
bardasov.chem@mail.ru

Реакция Михаэля с использованием бромпроизводных метиленактивных соединений является известным методом получения замещенных циклопропанов. Подобранный метиленактивный компонент и алкен легко можно синтезировать циклопропановое производное заданного функционального окружения.

В настоящей работе нами представлены результаты исследования взаимодействия 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов **1** или арилиденпроизводные димера малонитрила с бромпроизводными метиленактивных соединений. В литературе описаны реакции Михаэля исходных алкенов **1** с енолами и малонитрилом, что привело к получению сложнопостроенных производных соответственно пирана [1] и пиридина [2]. Взаимодействие же с моноброммалонитрилом привело к образованию ациклического, содержащего циклопропановое кольцо [3]. В качестве дальнейших исследований реакционной способности соединений **1** нами были изучены реакции их с монобромбарбитуровой кислотой, этиловым эфиром монобромцианоуксусной кислоты и монобромцианоацетамидом.



Взаимодействие, по-видимому, включает первоначальное образование аддукта Михаэля. После этого следует внутримолекулярное замещение бромид-аниона, в результате чего замыкается трехчленный цикл соединений **2**. Строение синтезированных циклопропанов **2** установлено методами ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

### Литература

1. Ершов О.В., Мелёхин Е.А., Бардасов И.Н., Каюков Я.С., Еремкин А.В., Насакин О.Е. Синтез 5-арил-2,4-диамино-8,8-диметил-6-оксо-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-хромено[2,3-б]пиридин-3-карбонитрилов // Журн. органич. химии. 2006, Т.42(9). с. 1395-1397.
2. Fahmy S.M., Abd Allah S.O., Mohareb R. M. Cyanothioacetamide in heterocyclic synthesis - A novel synthesis of 2-pyridothione derivatives. // Synthesis. 1984, Т.1984(11). p. 976-978.
3. Голубев Р.В., Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е. Взаимодействие моноброммалонитрила с 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3 // Журн. органич. химии. 2011, Т.47(42). с. 370-372.

**СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ  
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Михеев В.В., Халитова З.Т.*

*Студент, 2 курс магистратуры; студент 5 курса*

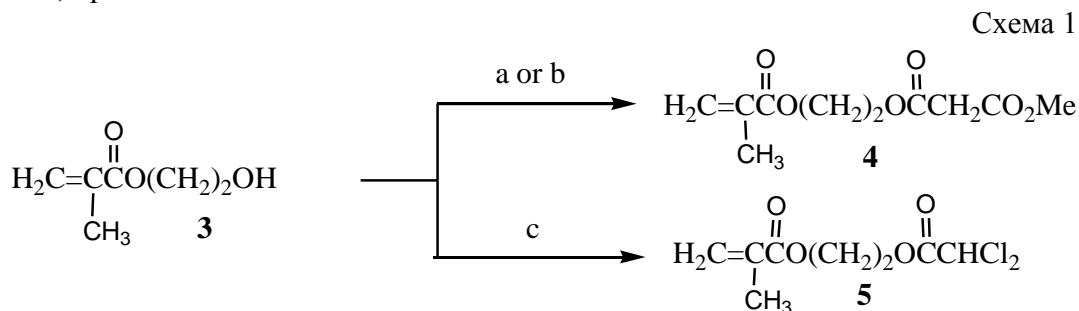
*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: [demvlad2008@yandex.ru](mailto:demvlad2008@yandex.ru)*

Как известно, фуллерен C<sub>60</sub> проявляет сильные электроноакцепторные свойства, его используют в композитных материалах для приготовления интеркалятов со щелочными металлами, в качестве электроноакцепторных составляющих пластиковых солнечных батарей и др.

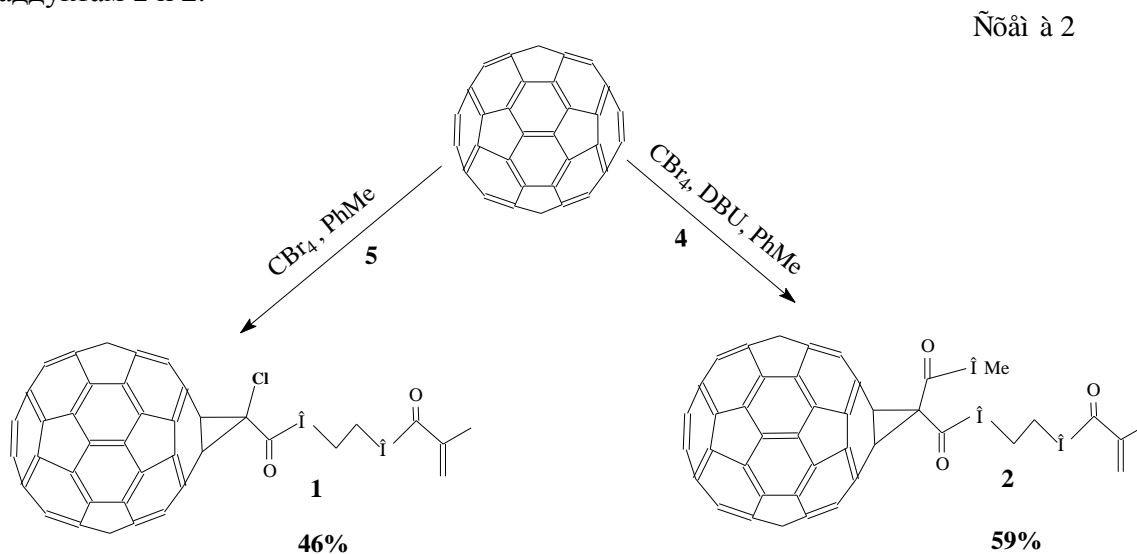
Для последующего создания электронегативных полимеров, содержащих в структуре ковалентно связанный фуллерен C<sub>60</sub> в качестве «электронной губки», в данной работе мы приводим синтезы новых мономеров **1** и **2** – производных легко полимеризуемой метакриловой кислоты.

Базисным исходным в синтезе указанных мономеров послужило соединение **3**, полученное контролируемой этерификацией метакриловой кислоты этиленгликолем. Для последующей доэтерификации спирта **3** были использованы монометилвый эфир малоновой кислоты, его хлорангидрид, а также хлорангидрид дихлоруксусной кислоты в условиях, приведенных на схеме 1.



a) MeO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, DEAD, PPh<sub>3</sub>, THF (55%); b) MeO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>COCl, Py (57%);  
c) Cl<sub>2</sub>CHCOCl, Py, rt (75%).

Далее синтезированные соединения **4** и **5** испытали в реакции Бингеля-Хирша (схема 2). Отметим, что в синтезе аддукта **1** нет необходимости в использовании CBr<sub>4</sub>. Оба блока гладко реагировали с фуллереном C<sub>60</sub> в растворе толуола, приводя к моноаддуктам **1** и **2**.



Полученные мономеры **1** и **2** будут опробованы в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Изучение олефинирования по Виттигу ментолактола и его алюмината

Назаров Иван Сергеевич<sup>1</sup>, Лобко Илья Федорович<sup>2</sup>

Аспирант<sup>1</sup>, магистрант<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
Уфа, Россия

E-mail: isn.james.ford@mail.ru

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: insect@anrb.ru

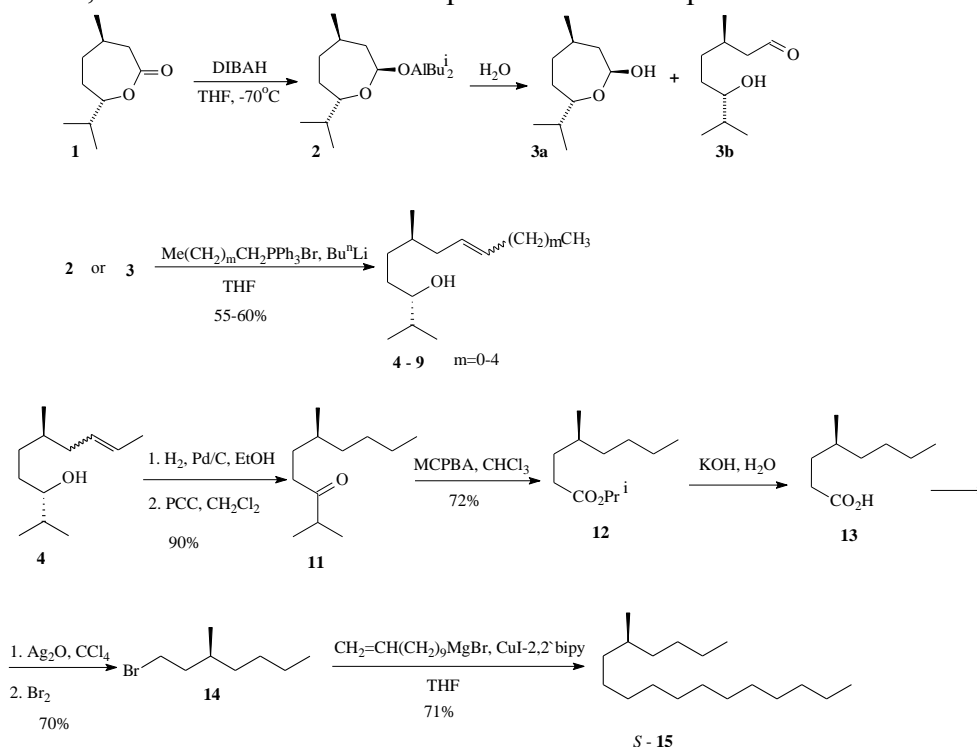
Ранее [1] мы сообщали о получении [1] продуктов низкотемпературного гидридного восстановления (-)-ментолактона (**1**) – ментолактола, в виде смеси (1:1, по данным ЯМР) оптически чистого эпимера лактола (**3a**) и оксиальдегида (**3b**), и алюмината (**2**).

Так как ментолактол (**3**) является скрытой формой гидроксиальдегида (**3b**), было изучено его олефинирование различными *n*-алкилидентрифенилфосфоранами, причем в реакцию Виттига вовлекались как заранее полученный ментолактол (**3**), так и его алюминат (**2**). При взаимодействии с C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub> и C<sub>16</sub>-алкилидентрифенилфосфоранами реакция протекала с образованием соответствующих непредельных спиртов (**4-9**) с преобладанием (*Z*)-изомеров. Причем выход продуктов олефинирования алюмината ментолактола (**2**) были несколько ниже из-за образования побочного продукта гидридного восстановления – 3*R*,7-диметилгектан-1,6*S*-диола (**10**).

Один из полученных непредельных спиртов – 2,6*R*-диметилдец-8-ен-3*S*-ол (**4**) – использован в синтезе полового феромона персикового листового минера *Lyonetia clerckella* (14*S*-метилоктадец-1-ена (**15**)). Гидрирование енола (**5**), окисление гидроксильной функции и вовлечение образующегося насыщенного кетона (**11**) в реакцию Байера-Виллигера привели к изопропил-4*S*-метилоктаноату (**12**). Щелочным гидролизом последний переведен в соответствующую кислоту (**13**), вовлеченную в реакцию Хундикера с выходом на 1-бром-3*S*-метилгептан (**14**). Сочетание с 10-ундецен-1-илмагнийбромидом при катализировании системой иодид меди (I)-2,2'-бипиридил приводит к 14*S*-метилоктадец-1-ену (**15**) с общим выходом 16%.

### Литература

1. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрин В.А., Хасанова Э.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстикова Г.А. // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 23–32.



Химические свойства индолилпирролидин-2-онов.

Никитина В.Н., Садовой А.В., Свиридова Л.А.

Студентка 5-го курса

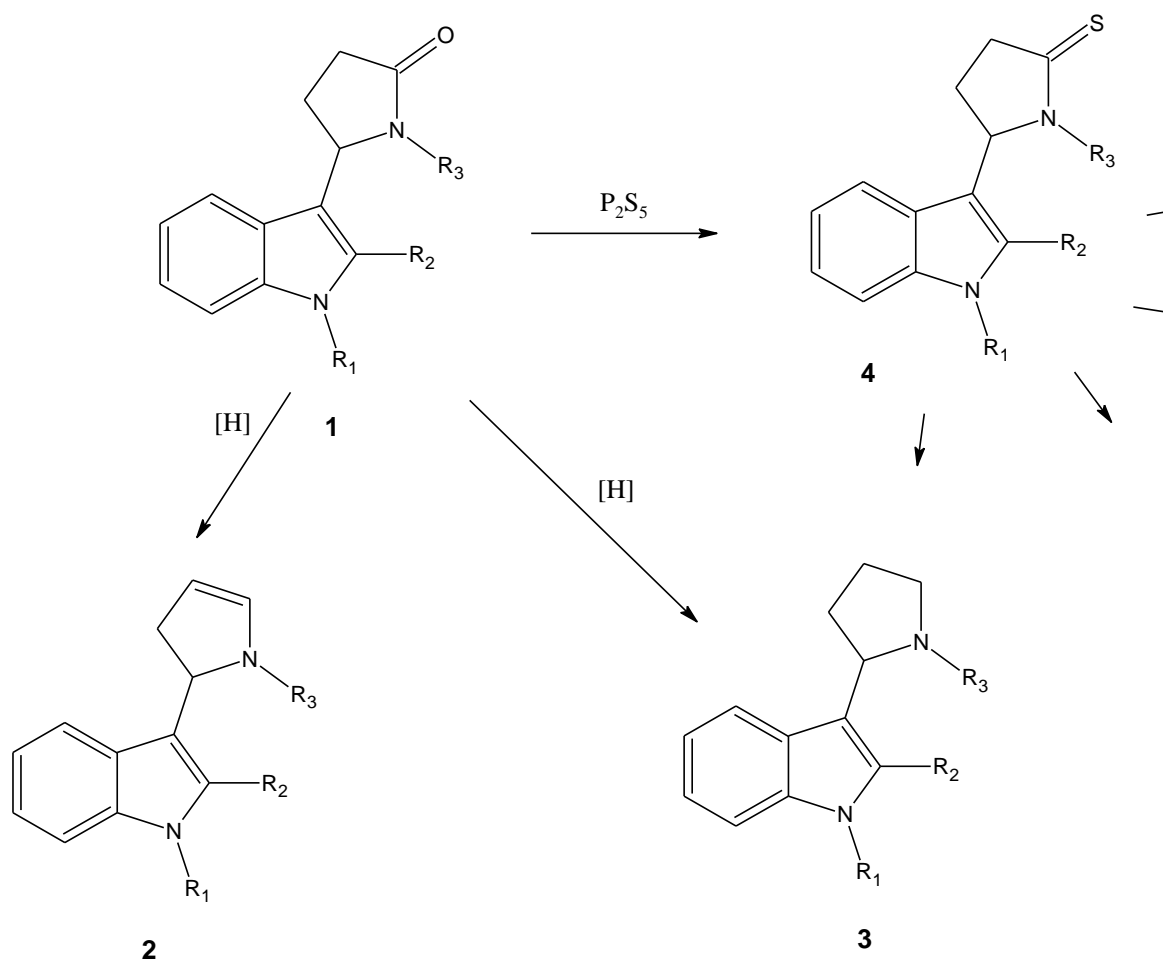
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: niki-vita@yandex.ru

Недавно нами был разработан удобный метод синтеза 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов амидоалкилированием индолов  $\alpha$ -гидроксилактамами [1]. В данной работе синтезирован ряд 1-аралкил-5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов **1**, изучена их структура и некоторые восстановительный процессы.

Получены различные 5-(индолил-3)-пирролины **2** и 2-(индолил-3)-пирролидины **3** и показано, что для восстановления амидной функции требуется ее предварительная активация кислотами Льюиса.

Кроме того получены тиоаналоги 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов **4**, имеющие хорошие синтетические перспективы:



$R_1 = H, CH_3$ ;  $R_2 = H, CH_3, p$ -толил,  $R_3 =$  аралкил

Синтезированные производные индола представляют интерес в плане фармакологии [2,3].

Литература

1. А. В. Садовой, А. Э. Ковров, Г. А. Голубева, Л. А. Свиридова, Химия Гетероциклич. Соед., 2010, с. 1505.
2. E. J. Lien and W. D. Kumler, J. Med. Chem., 1968, **11**, p. 214
3. N. Schechter; I. C. Handy; L. Pezzemetti, J. Schmidt, Toxicology, 1978, **16**, p. 245.

К вопросу о металлопромотируемых реакциях  
1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к изонитрилам: теоретическое  
изучение

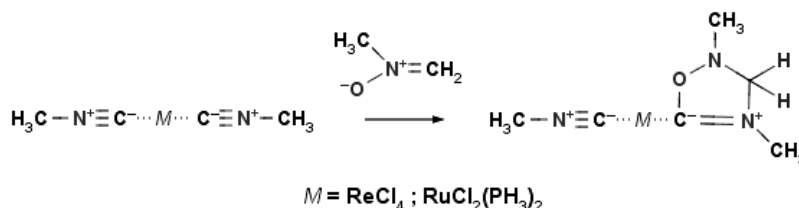
Новиков Александр Сергеевич

Аспирант

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Московский педагогический государственный  
университет», Химический факультет, Москва, Российская Федерация  
E-mail: [ja2-88@mail.ru](mailto:ja2-88@mail.ru)

На сегодняшний день реакции металлопромотируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения диполей аллильного типа к различным диполярофилам находят широкое применение в синтетической химии для получения различных пятичленных гетероциклических систем, спектр применения которых достаточно широк. К примеру, оксадиазолины и их производные проявляют высокую физиологическую активность, что используется в фармакологии [1]; N-гетероциклические карбены и комплексы переходных металлов, включающие их, привлекают большое внимание как эффективные катализаторы важнейших промышленных процессов [2, 3].

Несмотря на очевидные преимущества этого метода, который позволяет синтезировать металлокоординированные гетероциклы в одну стадию в мягких условиях, он до сих пор мало изучен. Так, имеется весьма ограниченная информация о механизме 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к изонитрилам [4, 5] (**Рисунок 1**). Для того, чтобы восполнить этот пробел, было проведено исследование, результаты которого представлены на данной конференции.



**Рисунок 1.** Схема реакции нитрона  $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$  с изонитрильным лигандом комплексов  $[\text{ReCl}_4(\text{C}\equiv\text{NMe})_2]$  и  $[\text{RuCl}_2(\text{PH}_3)_2(\text{C}\equiv\text{NMe})_2]$

### Литература

1. Kukushkin V. Yu., Pombeiro A.J.L. Additions to Metal-Activated Organonitriles // Chemical Reviews. 2002, №102. p. 1771–1802.
2. Hatakeyama T., Hashimoto S., Ishizuka K., Nakamura M. Iron-Catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling of Alkyl Halides // Journal of the American Chemical Society. 2009, №131. p. 11949–11963.
3. Würtz S., Glorius F. Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Accounts of Chemical Research. 2008, №41. p. 1523–1533.
4. Luzyanin K.V., Tskhovrebov A.G., Guedes da Silva M.F.C., Haukka M., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V. Yu. Metal-Mediated [2+3] Cycloaddition of Nitrones to Palladium-Bound Isonitriles // Chemistry - A European Journal. 2009, №15. p. 5969–5978.
5. Menezes F.M.C., Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L. Isocyanide Complexes with Pt and Pd and Their Reactivity toward Cycloadditions with Nitrones to Form Aminoxy-carbenes: a Theoretical Study // Organometallics. 2009. №28. p. 6593–6602.

**Комплексная система *in vitro* исследования антиоксидантной активности**

Орлова София Ивановна

Младший научный сотрудник

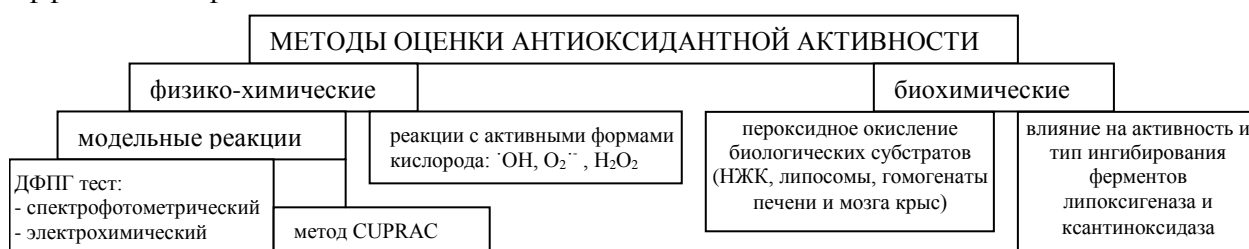
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [sofiya.orlova@gmail.com](mailto:sofiya.orlova@gmail.com)

Изучение антиоксидантной активности новых соединений различными методами – широко распространённый способ определения физиологической активности веществ. Как правило, для исследований выбирается один, редко два метода определения антиоксидантной активности. Такой подход позволяет регистрировать физиологическую активность в целом, но не даёт полного представления о природе антиоксидантной активности вещества, которая определяется конкретным молекулярным механизмом взаимодействия с биомолекулами.

На схеме приведена предложенная классификация применяемых методов оценки антиоксидантной активности, использованная в данной работе как инструмент выявления эффективных физиологически активных антиоксидантов.



Сочетание различных методов и принципов оценки антиоксидантной активности позволяет оценить интегральный вклад различных типов активности по отношению к рассматриваемым биомолекулам. При использовании сетевой структуры методов количественные характеристики антиоксидантной активности учитывают особенности механизма действия каждого анализируемого вещества.

В рамках данной работы проведено комплексное исследование антиоксидантной активности ферроценов, дипиколиламинов, порфиринов и фосфонатов, содержащих 2,6-диалкилфенольные заместители, и их комплексов с биометаллами (Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Zn). Полученные результаты позволяют выявить взаимосвязь структура-активность и определить механизм антиоксидантного действия. [1-6]

### Литература

1. I. Ozturk, S. Filimonova, S. K. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, M. M. Barsan, I. S. Butler, E. R. Milaeva, Jan Balzarini, and N. Hadjiliadis. *Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 49, No. 2, 488-501.
2. Milaeva E.R., Filimonova S.I., Tarasevich B.N., Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Dubova L.G., Shevtsova E.F. *10th European Biological Inorganic Chemistry Conference EUROBIC10 Proceedings*, 2010, 15-23.
3. E.R. Milaeva, S.I. Filimonova, L.G. Dubova, E.F. Shevtsova, S.O. Bachurin, N.S. Zefirov. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010, Vol. 2010, ID 165482. 6 pages.
4. Е.Р. Милаева, С.И. Орлова, Д.И. Осолодкин, В.А. Палюлин, Е.Ю. Фурсова, В.И. Овчаренко, Н.С. Зефилов. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2011, № 12, 2514-2521.
5. I. Ozturk, A. K. Metsios, S. Filimonova-Orlova, N. Kourkoumelis, S. K. Hadjikakou, M. Manos, A. J. Tasiopoulos, S. Karkabounas, E. R. Milaeva, N. Hadjiliadis. *Med Chem Res*, 2011, DOI 10.1007/s00044-011-9905-9.
6. Е.Р. Милаева, Н.Н. Мелешонкова, Д.Б. Шпаковский, В.В. Павловец, С.И. Орлова, Д.И. Осолодкин, В.А. Палюлин, С.В. Логинов, П.А. Стороженко, Н.С. Зефилов, Доклады Академии Наук, 2012, Т. 443, №2, 186-188.

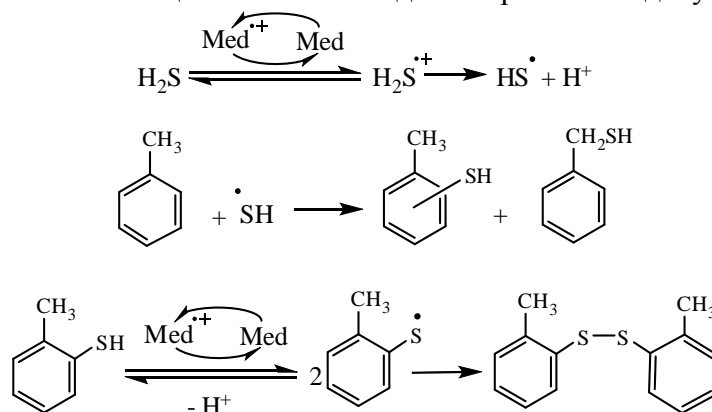
Органические электромедиаторы — эффективные окислители сероводорода и тиолов в синтезе ароматических соединений серы

Охлобыстина Александра Вячеславовна

Младший научный сотрудник, кандидат химических наук  
Астраханский государственный технический университет,  
кафедра органической химии, Астрахань, Россия  
E-mail: ionradical@gmail.com

Химия органических соединений серы актуальное и интересное поле деятельности современных синтетиков. Ароматические тиолы применяются в качестве присадок к моторным маслам, топливам, стабилизаторов резин, пластмасс и полимеров, компонентов пестицидов, синтонов в получении полиядерных комплексов, применяемых при гидроочистке топлив и т.д. Классические синтезы ароматических соединений серы, как правило, многостадийны, протекают в жёстких условиях или идут с низким выходом целевых продуктов. Непрямое окисление сероводорода, тиолов и полисульфанов открывает перспективы для разработки нового подхода к синтезу органических соединений различного строения в энергетически выгодных условиях.

В работе впервые в неводных средах исследованы основные закономерности протекания реакций окислительной активации сероводорода и тиолов электрогенерированными формами органических медиаторов. При использовании электромедиаторных систем на основе три-*n*-толиламина, три-*n*-бромфениламина, 2,2',4,4'-тетраметоксидифениламина, N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамина и феноксазина наблюдаются высокие скорости реакций с сернистыми реагентами. Активацию сероводорода и тиолов (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH) ион-радикальными формами медиаторов проводили с бензолом, толуолом, бензойной кислотой и нитробензолом. В результате идет образование тиофенола, тиосалициловой кислоты, тиокрезола и тионитробензола с выходами 36-60%, как продуктов радикального замещения в ароматическом кольце. Так же наблюдали образование дисульфидов.



\*\*\*

При использовании медиаторных систем значительно снижается энергетический барьер реакции одноэлектронного окисления реагента, что позволяет проводить взаимодействие активированных сернистых молекул с ароматическими соединениями при низких анодных потенциалах с высоким выходом ароматических соединений серы при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (гос. контракт № 16.740.11.0594 от 31 мая 2011) и Гранта Президента МК-923.2012.3.



**Синтез и сенсорные свойства нафталимидов, содержащих диаза-18-краун-6  
эфирный фрагмент**

**Ощепков А.С.<sup>1</sup>, Ощепков М.С.<sup>2</sup>, Панченко П.А.<sup>3</sup>**

*Студент*

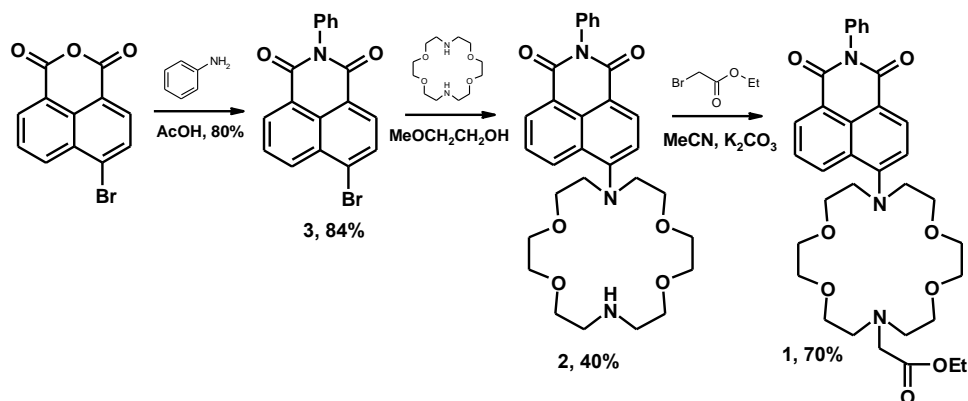
<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия*

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

В последние годы большое внимание уделялось изучению, синтезу и описанию фотохимических молекулярных устройств, сочетающих сигнальный хромофорный фрагмент и рецепторные группы, способные эффективно связывать молекулы и ионы. Такие устройства находят применение в различных областях, таких как биохимия, медицина, аналитическая химия и т.д. Нафталимиды, содержащие ЭД заместитель в 4-ом положении нафталинового кольца, известны как органические хромофоры и флуорофоры, проявляющие хорошую фотоустойчивость, интенсивную флуоресценцию и поглощение в видимой области спектра. Данный тип соединений успешно используется в качестве индикаторов, измеряющих ионную активность молекулярных систем.



Данная работа посвящена синтезу и изучению сенсорных свойств диаза-18-краун-6 эфир содержащих нафталимидов. Соединения 1 и 2 были получены из 4-бромнафталииего ангидрида, как показано на схеме. Добавление катионов Ca<sup>2+</sup> в раствор соединения 2 вызывало гипсохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции. В качестве подтверждения наблюдаемых оптических явлений, были проведены квантово-химические расчеты ВЗМО-НСМО орбиталей молекулы.

Изучение молекул включало теоретические и экспериментальные (оптические, ЯМР) методы, анализ процессов переноса заряда/электрона и рассмотрение флуоресцентных свойств свободного лиганда 1 и в присутствии катионов металлов.

Авторы выражают признательность за помощь в проведении исследований: Анисимову А.В. и Федоровой О.А..

Синтез гидроксисульфидов на основе 3,5,8-триоксабицикло[5.1.0]октанов

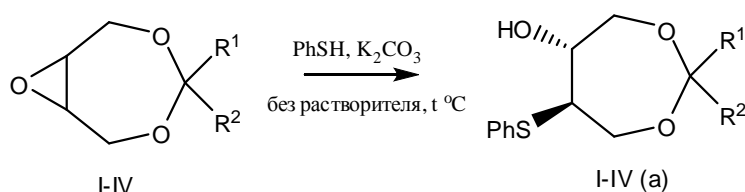
Павельев Роман Сергеевич

Научный сотрудник, кандидат химических наук

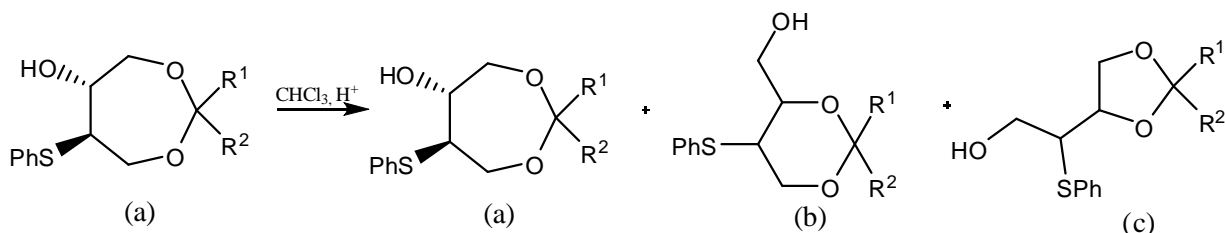
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Научно-образовательный центр фармацевтики, отдел медицинской химии, Казань, Россия

E-mail: rpavelyev@gmail.com

Тиолиз 3,5,8-триоксабицикло[5.1.0]октанов I-IV тиофенолом является рН-зависимым процессом и приводит к 5-7-членным циклическим ацеталам. Так в основных условиях образуются только семичленные ацетали I-IV (а). В кислой среде 1,3-диоксепановые структуры I-III (а) изомеризируются с сокращением размера цикла в соответствующие 1,3-диоксолановые I-II (с) и 1,3-диоксановые III (б) с высоким выходом. Изомеризации незамещенного гидроксисульфида не наблюдается. Все гидроксисульфиды, а также их ацетаты были окислены до соответствующих сульфонов. Структура соединений доказана методами одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии, хромато-масс спектрометрии и РСА.



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (I); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (II); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph (exo, endo) (III); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (IV)



Соотношение

I и II:	9	:	< 1	:	90
III:	< 7	:	85	:	< 7
IV:	100	:	0	:	0

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (I); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (II); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph (III).

Биологическая активность полученных соединений была спрогнозирована с использованием программы PASS. Первичный скрининг полученных соединений на противогрибковую активность в отношении грибов (клинические штаммы) рода *Candida*, *Aspergillus*, *Epidermophyton*, *Penicillium* и *Mucor* показал перспективность функционально замещенных ацеталей в плане антимикотической активности. Так формаль IV(a) в рацемическом виде показал активность, в несколько раз превышающую таковую у известного антимикотика флуконазола. Данный формаль был разделен на энантимеры с использованием липазы PS с целью возможного увеличения его биоактивности. В протонных спектрах ЯМР (ацетон-d<sub>6</sub>) полученных оптически деятельных образцов данного формали в присутствии шифт-реагента – трис[3-(гептафторпропилгидроксиметил)-(+)-камфората] европия (III) – сигналы второго энантиомера отсутствуют. Абсолютная конфигурация левовращающего энантиомера RR (α<sub>D</sub>[CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = -17,4°), правовращающего – SS (α<sub>D</sub>[CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = +17,4°). На следующем этапе исследований планируется протестировать полученные энантимеры на антимикотическую и антибактериальную активности.

**Синтез и исследование свойств фенил-замещенных фтало- и нафталоцианинов  
редкоземельных элементов**

**Парамонова К.В., Дубинина Т.В.**

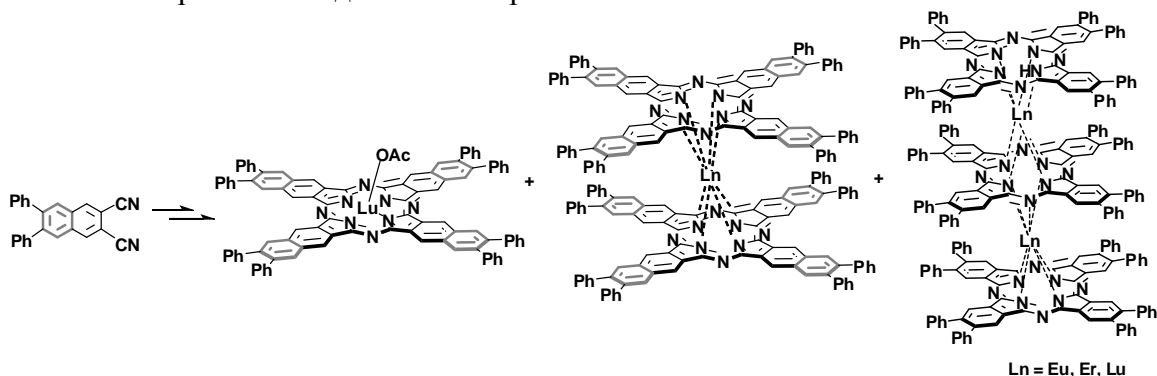
*Студентка V курса*

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

*E-mail: dubinina.t.vid@gmail.com*

Интерес к фталоцианинам с расширенной  $\pi$ -системой обусловлен наличием у данного класса соединений поглощения в ближней ИК области, что позволяет использовать их в качестве составляющих фотогальванических элементов, оптических электронных устройств ИК диапазона, в фотоокислительном катализе.

В данной работе описаны два возможных подхода к расширению  $\pi$ -системы: за счет периферической  $\pi$ -системы и за счет аксиального взаимодействия  $\pi$ -систем. В рамках данных подходов осуществлен синтез фенил-замещенных фтало- и нафталоцианиновых комплексов планарного и сэндвичевого строения.



В качестве исходных соединений для синтеза фтало- и нафталоцианинов были выбраны 1,2-дициано-4,5-дифенилбензол и полученный нами впервые 6,7-дифенил-2,3-дицианофталин [1] соответственно. На основе данных динитрилов по методике темплатного синтеза были получены магниевые комплексы, при взаимодействии которых с концентрированной серной кислотой были получены свободные лиганды. Синтез монокомплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) осуществлялся согласно двум подходам: получение комплекса напрямую из нитрила и на основе свободного лиганда. Наиболее высоких выходов (вплоть до 87%) удалось достичь при использовании последнего метода за счет отсутствия продуктов полимеризации. Синтез двухпалубных комплексов осуществлялся с использованием в качестве билдинг-блоков свободных лигандов. Данная методика была опробована впервые для динафталоцианиновых комплексов, что позволило существенно увеличить выход продуктов реакции по сравнению с литературными данными. В синтезе дифталоцианиновых комплексов РЗЭ наблюдалось уменьшение выхода целевого динафталоцианина при переходе от Lu комплекса к Eu, что соответствует увеличению ионного радиуса металла-комплексобразователя и увеличению склонности к образованию сэндвичевых структур. Поэтому в качестве побочных продуктов для элементов начала ряда лантанидов были выделены трёхпалубные комплексы.

Для синтезированных мононафталоцианиновых и двухпалубных комплексов РЗЭ было показано наличие поглощения в ближней ИК области вплоть до 2200 нм.

Все синтезированные соединения были охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа.

### **Литература**

1. Dubinina T.V., Borisova N.E., Paramonova K.V., Tomilova L.G. Synthesis and spectral properties of dodecaphenyl-substituted planar binuclear naphthalocyanine magnesium complex sharing a common benzene ring // *Mendeleev Commun.*, 2011; 21, p. 165-167.

**Синтез физиологически активных хинолиновых комплексов металлов**

*Парулава Михаил Джонович*

*Студент*

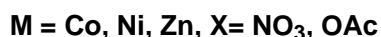
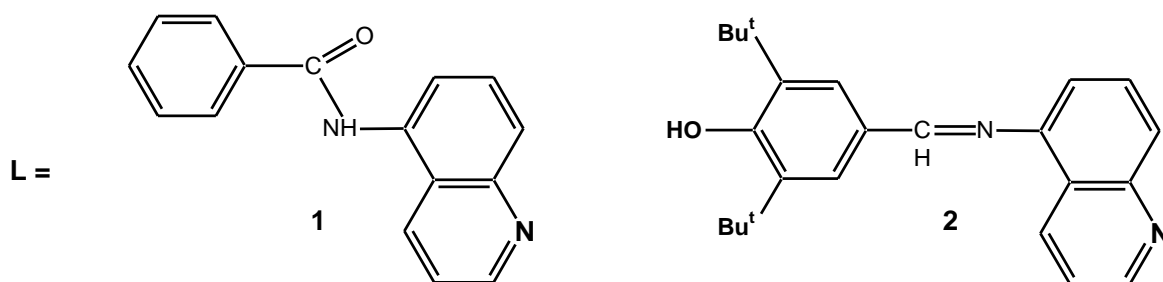
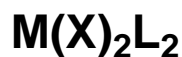
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: mihail.parulava@yandex.ru*

Для создания физиологически активных веществ используют принцип конструирования полифункциональных соединений, сочетающих различные фармакофоры. Производные 2,6-диалкилфенолов широко применяются в качестве антиоксидантов. Замещённые бензамиды часто выступают в качестве физиологически активных веществ и применяются в качестве лекарственных средств.

Целью работы являлся синтез соединений, сочетающих в себе функцию фенольного антиоксиданта и N-донорного лиганда, а также изучение возможности комплексообразования с рядом биометаллов. Нами представлен синтез серии хинолиновых Co, Ni, Zn комплексов металлов с лигандами, содержащими фрагменты бензамида и 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (1, 2).



Соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, ИК, элементного анализа и электронной спектроскопии поглощения. В комплексах ион металла координирован двумя молекулами N-донорного лиганда. В спектрах поглощения регистрируются d-d переходы металла.

Активность соединений как ловушек свободных радикалов оценивали с помощью ДФПГ-теста и ферментативного метода с использованием ксантиноксидазы.

Таким образом, политопные системы, объединяющие в одной молекуле антиоксидантный фрагмент, активный сайт комплекса металла, открывают возможность для поиска новых типов физиологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 11-03-01165).

**Получение поверхностно - активных веществ на основе имидазолина**

**Петрова Виктория Евгеньевна**

*Студентка*

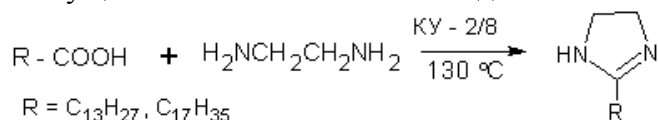
*Тверской Государственный Университет,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия*

*E-mail: vikysya\_7811@mail.ru*

Среди поверхностно-активных веществ большой интерес вызывают производные замещенных имидазолинов – сырьё для получения различных типов катионоактивных и амфолитных ПАВ. Это объясняется тем, что замещенные имидазолины имеют весьма обширную и разностороннюю сферу использования: это ингибиторы коррозии в процессах добычи, переработки и транспортировки нефти, эмульгаторы [1].

Имидазолины являются важными представителями четвертичных оснований. Имидазолин представляет собой пятичленный гетероцикл с двумя атомами азота в кольце, расположенных в положении 1,3. Их получают взаимодействием замещенного этилендиамина с жирными кислотами. Эта реакция требует высоких температур (200-240°C).

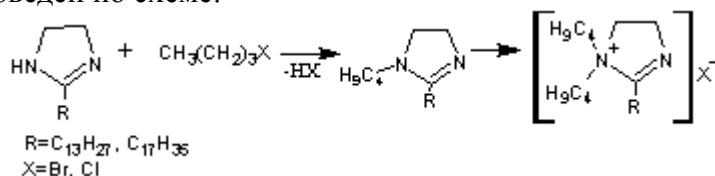
В данной работе был осуществлен синтез 2-алкилимидазолинов по схеме:



Для синтеза 2-алкилимидазолинов был использован каталитический низкотемпературный метод, заключающийся в конденсации карбоновых кислот с этилендиамином в присутствии катионообменной смолы КУ – 2/8 при нагревании реакционной смеси до 130°C в течение 6 часов.

Полученные продукты после перекристаллизации представляют собой белое кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}} = 107-115^\circ\text{C}$ , образующее в воде сильнопенящиеся, мутные коллоидные системы.

При дальнейшем кипячении 2-алкилимидазолинов с избытком алкилгалогенидов в ацетоне получили четвертичные аммониевые соли – катионные поверхностно-активные вещества. Синтез проведен по схеме:



Определены коллоидно-химические свойства водных растворов полученных соединений.

### **Литература**

1. Амбрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988

Метатезис азометиниминов в реакции бициклических диазиридинов с арилиденмалононитрилами

Плещев Михаил Игоревич

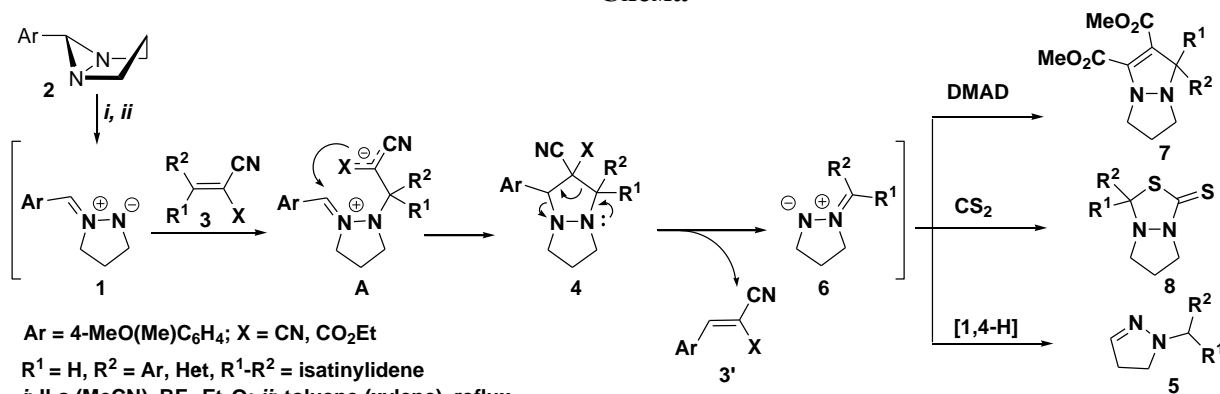
Аспирант

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии Наук (РАН), Москва, Россия  
michele.chem@gmail.com

Одним из научных направлений нашей лаборатории в последние годы является разработка методов получения новых конденсированных гетероциклических систем действием различных электрофильных реагентов на азометинимины **1**, генерируемые в ходе каталитического раскрытия диазиридинового цикла в 6-арил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанах **2**. В данной работе мы продолжили изучение реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиниминов **1** с использованием в качестве дипольрофилов арилиденмалононитрилов **3**.

В качестве модельной была выбрана реакция 6-[4-метокси(метил)фенил]-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанов **2** с донорным (MeO) заместителями в ароматическом кольце и арилиденмалононитрила **3** с электроноакцепторным NO<sub>2</sub>-заместителем (Схема). Для этого исходные азометинимины **1** получали из бициклических диазиридинов **2** в найденных ранее условиях: в ионных жидкостях (ILs) или ацетонитриле в присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, либо термически кипячением в толуоле и ксилоле. Однако вместо ожидаемых конденсированных систем **4** во всех случаях был выделены пиразолины **5**. Кроме них с высокими выходами получены новые арилиденмалононитрилы **3'**, содержащие 4-метокси(метил)фенильный фрагмент, входивший в состав исходных диазиридинов **2**.

Схема



Мы предполагаем, что на первой стадии арилиденмалононитрилы **3** присоединяются к отрицательному полюсу диполей **1** в соответствии с михаэлевским типом взаимодействия (интермедиат А) с образованием бициклических аддуктов **4**. Далее соединения **4** генерируют новые азометинимины **6** с выбросом арилиденмалононитрилов **3'**. Структуры **6** улавливались в виде аддуктов **7**, **8** с DMAD и сероуглеродом, либо перегруппировывались в пиразолины **5** в ходе 1,4-Н сдвига. Таким образом, обнаруженная реакция представляет собой пример метатезиса азометиниминов в ходе переноса дициано(цианоэтоксикарбонил)метиленового фрагмента от олефинов **3** к ArCN-группировке исходного азометинимина **1**, что также подтверждается данными квантовохимических расчетов.

Полученные результаты открывают путь к новому способу генерации высокореакционноспособных азометиниминов с заместителями различной природы.

5,7-Диалкил-3-тиоксопергидроимидазо[4,5-*e*]-  
1,2,4-триазин-6-оны(тионы) в реакциях с галогенуксусными кислотами  
Полубояров П.А.

Аспирант

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

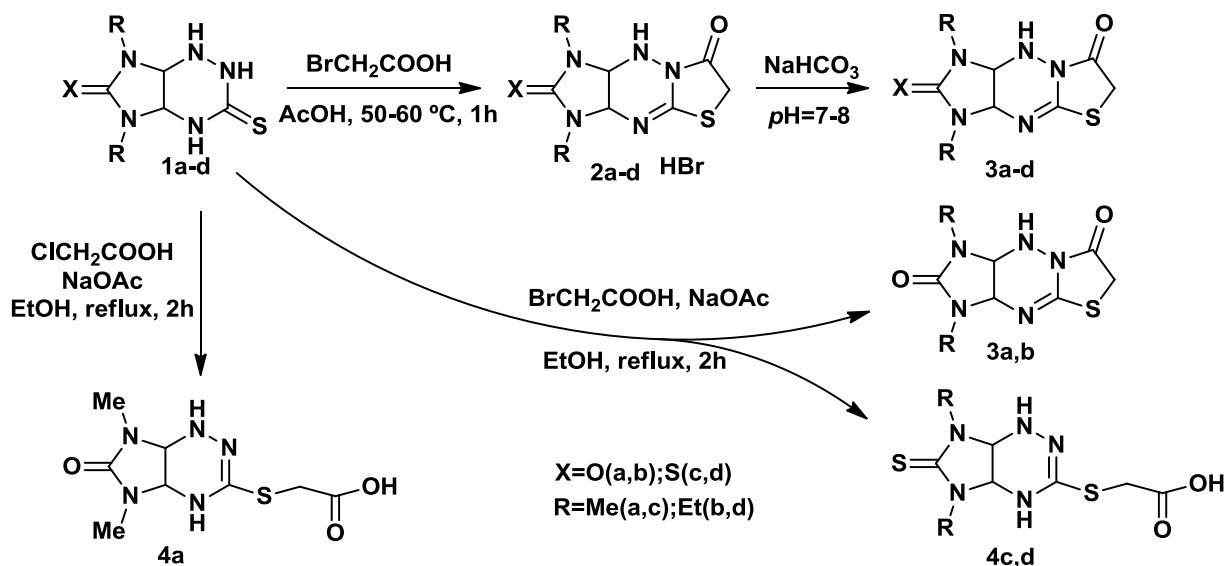
E-mail: [polupav@gmail.com](mailto:polupav@gmail.com)

Известно, что 1,2,4-триазины входят в молекулы различных гетероциклических соединений, обладающих широким спектром фармакологической активности.

С целью синтеза новых имидазо[4,5-*e*]-1,3-тиазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазинов в настоящей работе впервые исследовалась циклоконденсация 5,7-диалкил-3-тиоксопергидроимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазин-6-онов(тионов) с галогенуксусными кислотами.

Ранее на примере 5,7- $\text{Me}_2$ -4а,7а- $\text{Ph}_2$ -3-тиоксопергидроимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазин-6-она было показано, что в зависимости от условий взаимодействия этого соединения с бром- или хлоруксусной кислотами образуются S-карбоксиметилпроизводное (при использовании в качестве растворителя этанола и кипячении реакционной массы в присутствии AcONa) и 1,3- $\text{Me}_2$ -3а,9а- $\text{Phe}_2$ -3,3а,9,9а-тетрагидроимидазо[4,5-*e*]-1,3-тиазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазин-2,7(1*H*,6*H*)-дион (при кипячении в уксусной кислоте).

При исследовании циклоконденсации новых пергидроимидазотриазинов **1a-d** с галогенуксусными кислотами установлено, что в результате их взаимодействия при 50-60 °С и использовании уксусной кислоты как в присутствии AcONa, так и без него с хорошими выходами (56-76%) образуются гидробромиды имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов **2a-d**. Реакция протекает региоспецифично, так как на основании данных спектров  $^1\text{H}$  ЯМР реакционных масс сигналов протонов изомерных имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*]триазинов не обнаружено. Соединения **3a-d** (выходы 58-72%) получены нейтрализацией гидробромидов **2a-d** водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Реакции имидазотриазинов **1a,b** с  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$  при кипячении в этаноле приводят к трициклам **3a,b**, а имидазотриазинов **1c,d** – к кислотам **4c,d**. В случае алкилирования имидазотриазина **1a** менее активной хлоруксусной кислотой образуется кислота **4a**.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Автор выражает благодарность к.х.н. с.н.с. Газиевой Г.А. за помощь в подготовке тезисов.

**Синтез производных дезоксихолевой кислоты**

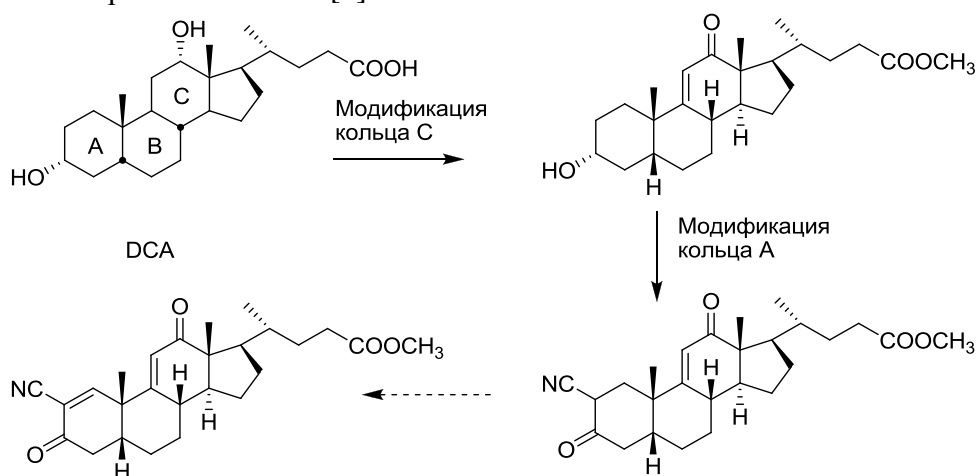
**Попадюк Ирина Игоревна**

Студентка

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,  
НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [popadyuk@nioch.nsc.ru](mailto:popadyuk@nioch.nsc.ru)

Одним из важных и перспективных направлений медицинской химии, позволяющим получать новые эффективные лекарственные агенты, является использование растительных и животных метаболитов в качестве базовых веществ для дальнейших химических трансформаций. Наиболее приемлемыми считаются исследования соединений, о биологической активности которых имеются достоверные сведения. Дезоксихолевая кислота (DCA) – природный метаболит животного происхождения, образующийся в результате деятельности бактерий в кишечнике млекопитающих. DCA обладает широким спектром биологической активности: регулирует уровень холестерина, проявляет противовирусную [1], противовоспалительную активности и вызывает апоптоз раковых клеток [2].



Настоящая работа направлена на получение новых полусинтетических производных дезоксихолевой кислоты с целью усиления ее нативной биологической активности.

Модификация стероидного остова DCA проводилась путем введения фармакофорных фрагментов (2-циано-1-ен-3-онового в кольцо А и 9-11-ен-12-онового в кольцо С), которые являются необходимыми структурными элементами, обуславливающими высокую биологическую активность полусинтетических лекарственных агентов нового поколения [3]. Нитрильную группу в кольцо А вводили путем формирования и последующего расщепления изоксазольного кольца. Структуры всех полученных соединений подтверждены спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**Литература**

1. Chen X., Mellon R.D. et al. Regulatory effects of deoxycholic acid, a component of the anti-inflammatory traditional Chinese medicine Niuhuang, on human leukocyte response to chemoattractants // *Biochemical Pharmacology*. 2002, №63(3), p. 533-541.
2. Bernstein C., Bernstein H., Garewal H. et al. A bile acid-induced apoptosis assay for colon cancer risk and associated quality control studies // *Cancer Research*. 1999, №59, p. 2353-2357.
3. Honda T., Janosik T. et al. Design, synthesis, and biological evaluation of biotin conjugates of 2-cyano-3,12-dioxooleana-1,9(11)-dien-28-oic acid for the isolation of the protein targets // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2004, №47(20), p. 4923-4932.



Синтез четвертичных фосфониевых солей на основе производных пиридоксина

Пугачев М.В., Штырлин Н.В.

аспирант

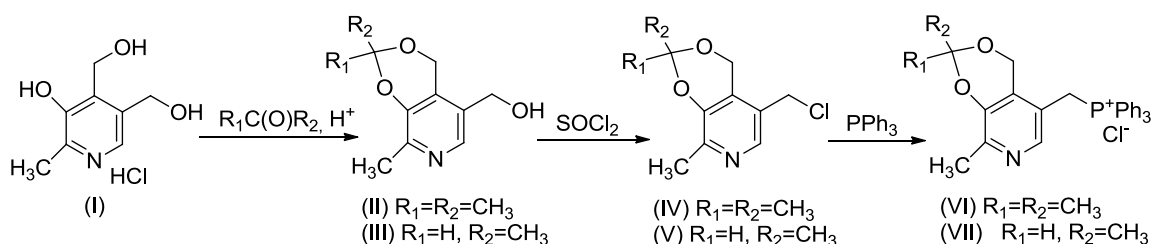
Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [pugachev.mihail@gmail.com](mailto:pugachev.mihail@gmail.com)

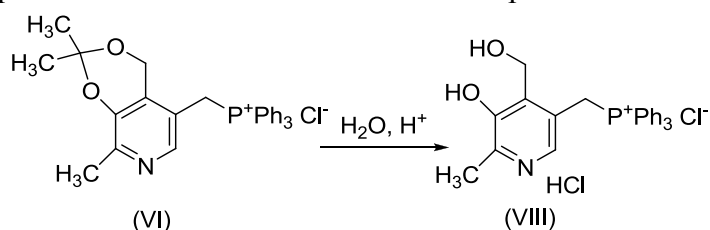
В последнее время все большее внимание исследователей уделяется синтезу разнообразных фосфониевых солей, которым было посвящено достаточно большое количество работ, важнейшим стимулом проведения которых являлся поиск новых соединений, обладающих антибактериальной и другими видами активности.

В рамках настоящего исследования была поставлена задача по синтезу фосфониевых солей на основе производных пиридоксина с целью выявления среди них соединений обладающих антибактериальной активностью.

На первой стадии осуществлялась защита гидроксильных групп в 3 и 4-положениях пиридоксина с образованием шестичленных кетала (II) и ацетала (III) [1]. Далее производилась активация гидроксильной группы соединений (II) и (III) хлористым тионилем. На последней стадии были проведены реакции хлорпроизводных (IV) и (V) с трифенилфосфином при кипячении в ацетонитриле в течение 5 часов с образованием соответствующих фосфониевых солей (VI) и (VII).



Также было осуществлено снятие ацетонидной защиты у фосфониевой соли (VI) в кислой среде при перемешивании в течение 24 часов с образованием соединения (VIII).



Полученные фосфониевые соли были протестированы на антибактериальную активность на штаммах *Staphylococcus aureus*, выделенных из больных гнойно-воспалительными заболеваниями. Как показали проведенные испытания наиболее активным оказалось соединение (VI), которое полностью подавляло рост *Staphylococcus aureus* при концентрации 1 мг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № 14.740.11.1027 от 23 мая 2011).

### Литература

1. Korytnyk W. A seven-membered cyclic ketal of pyridoxol // The Journal of Organic Chemistry. 1962, V. 27, N. 10, P. 3724-3726.

Синтез и исследование особенностей строения частично гидрированных  
имидазо[2',1':3,4][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов.

Пятаков<sup>1</sup> Д.А., Астахов<sup>2</sup> А.В.

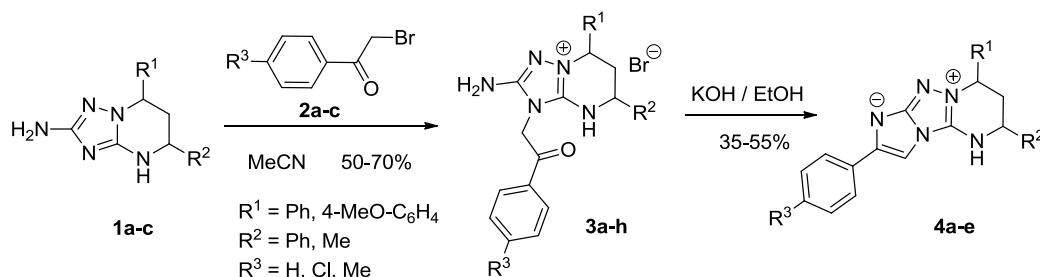
<sup>1</sup>аспирант; <sup>2</sup>научный сотрудник, кандидат химических наук

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Химико-технологический факультет, Новочеркасск, Россия

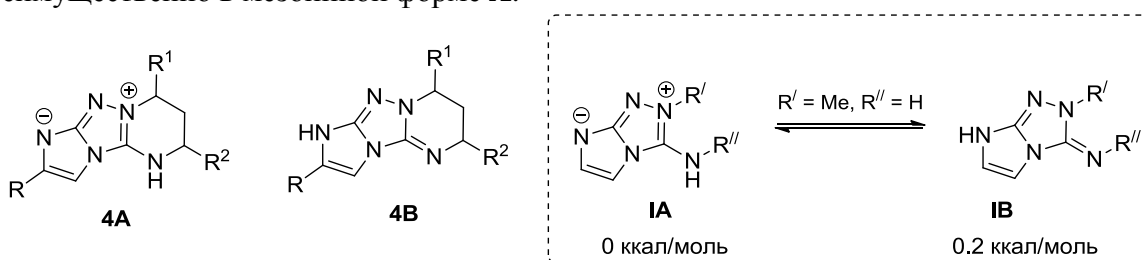
E-mail: [pit2\\_quaker@mail.ru](mailto:pit2_quaker@mail.ru)

На данный момент в литературе присутствуют лишь данные об ароматических имидазо[2,1-с][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинах с гидрированным имидазольным циклом [1]. Нами был изучен синтез частично гидрированных имидазо[2',1':3,4][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов с помощью реакции amino-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов с бромкетонами.

Реакция 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов **1** с бромкетонами **2** в ацетонитриле протекает селективно с образованием соединений **3**, которые являются продуктами кватернизации по атому азота N<sup>3</sup>, с хорошими выходами. Обработка этих солей основанием приводит к образованию мезоионных имидазо[2,1-с][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов **4** с умеренными выходами (рис. 1).



Для соединений **4** возможно образование двух таутомеров **A** и **B**. На основе данных квантово-химических расчетов модельных структур **IA** и **IB** в рамках теории DFT B3LYP 6-311++G(2d,2p) нами установлено, что в воде (в приближении IEF PCM) эти структуры будут существовать в равновесии (рис. 2). Однако в диметилсульфоксиде по данным спектральных данных (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, НМВС <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H и др.) соединения **4** находится преимущественно в мезоинной форме **A**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 2013 г.", ГК П1297).

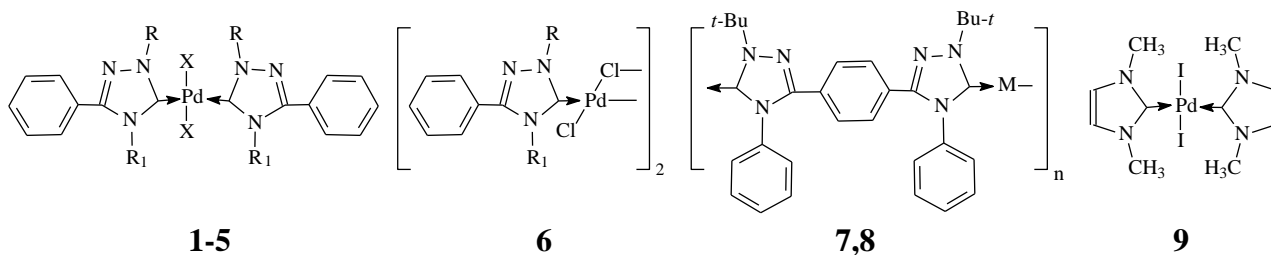
**Литература**

1. Berecz, G., Reiter, J., Argay, G. and Kálmán, A. // *J. Heterocycl. Chem.* – **2002.** – V. 39. – P. 319–325.

**Катализ карбеновыми комплексами переходных металлов реакции дегалогенирования *n*-дихлорбензола изопропанолом в щелочной среде**

Саберов В.Ш.<sup>б</sup>, Киселев А.В.<sup>а</sup>, Маричев К.А.<sup>а</sup>, Глиняная Н.В.<sup>а</sup>  
<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко  
 НАН Украины, <sup>б</sup>Донецкий национальный университет  
 70, ул. Р. Люксембург., Донецк, 83114, Украина;  
 E-mail: vsaberov@gmail.com

Известно, что карбеновые комплексы переходных металлов катализируют ряд органических реакций, но реакция каталитического дегалогенирования галогенаренов еще мало исследована. В настоящей работе изучено каталитическое действие ряда карбеновых комплексов переходных металлов (**1-9**) в реакции дегалогенирования *n*-дихлорбензола – модельного соединения для известных галогенароматических экотоксикантов. Указанные катализаторы содержат в структуре атомы металлов (Pd(II), Pd(0), Ni(0)). Для сравнения приведены результаты катализа известными комплексными соединениями – фосфиновыми комплексами никеля и палладия (0). В качестве оснований использованы: *трет*-бутоксиды калия и натрия, карбонат и гидроксид натрия.



**1** R = *t*-Bu, R<sub>1</sub> = *p*-BrPh, X = Cl; **2** R = *t*-Bu, R<sub>1</sub> = *p*-BrPh, X = I; **3** R = *t*-Bu, R<sub>1</sub> = *p*-CH<sub>3</sub>Ph, X = I; **4** R = Ad, R<sub>1</sub> = Mes, X = I; **5** R = *t*-Bu, R<sub>1</sub> = Dipp, X = I; **6** R = Ad, R<sub>1</sub> = Dipp; **7** M = Ni; **8** M = Pd;

Установлено, что в приведенном ряду соединений **1-9** карбеновые комплексы никеля (0) и палладия (II) **7** и **9** ускоряют реакцию наименее эффективно (TON 100, TOF 20), однако их активность заметно больше, чем известных фосфиновых комплексов никеля и палладия (0). Карбеновые комплексы меди (I) в данной реакции не проявляют активности. Большую эффективность демонстрируют палладиевые комплексы **1-5,6**. Полимерный комплекс **8**, а также бискарбеновый комплекс **1** показали довольно высокую активность (TON 300-440, TOF 40-60), однако комплексы **2** и **3** являются более эффективными (TON 750-700, TOF 90-100). Катализаторы **4** и **5** за счет большой стерической защиты являются наиболее стабильными в условиях реакции и их активность составляет (TON 800-900, TOF 100-120). Наиболее эффективным оказался палладиевый карбеновый комплекс **6**, который при загрузке в 0,1 моль.% (основание – *t*-BuOK) обеспечивает полную конверсию *n*-дихлорбензола и при этом достигаются наивысшие значения TON (8000) и TOF (1000). В экспериментах с комплексом **6** использованы также другие основания. *Трет*-бутоксид натрия работает несколько хуже калиевого производного, а в присутствии карбоната натрия выходы бензола резко падают. При использовании NaOH выходы продукта не уменьшаются и катализатор не претерпевает разрушения, однако время процесса составляет 24 часа. Данные катализаторы рекомендуются к использованию в промышленности для эффективного удаления галогенпроизводных экотоксикантов.

**Прогнозирование токсикологических свойств органических соединений**

**Сафьяев Александр Язудаевич**

*Аспирант 1-го года*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: safanyaev.aleksandr@mail.ru*

Рецептор ароматических углеводородов (aryl hydrocarbon receptor, AhR) — ядерный цитозольный фактор транскрипции, важнейшей функцией которого является регуляция метаболизма и токсических эффектов ксенобиотиков. Среди множества лигандов данного рецептора особый интерес для токсикологии и химии представляют полициклические ароматические углеводороды (бенз[а]пирен, бензантрацен) и их производные (полигалогенированные диоксины, бифенилы). Доказано, что соединения этой группы не только являются наиболее токсичными из всех известных поллютантов, но также обуславливают ряд других, не менее опасных эффектов в организме млекопитающих (тератогенез, мутагенез, канцерогенез). Диоксины и родственные соединения не являются целевыми продуктами промышленного органического синтеза, но образуются в результате побочных процессов при производстве пестицидов и гербицидов хлорфенольного ряда, а также при переработке хлорорганических веществ и отходов производства. За последние 50 лет произошло немало инцидентов, связанных со значительными выбросами диоксинов в окружающую среду. Проведенные медицинские исследования выявили целый спектр как краткосрочных, так и долгосрочных негативных эффектов в человеческом организме, вызываемых интоксикацией диоксинами. В связи с вышеизложенным, целью данной работы стало компьютерное моделирование соотношений структура-активность для ряда замещенных диоксинов и дибензофуранов.

Поскольку полная трехмерная структура рецептора AhR не установлена, для построения моделей мы применили метод анализа топологии молекулярного поля (MFTA), а также методологию искусственных нейронных сетей в сочетании с различными типами дескрипторов, которая позволяет выявить сложные нелинейные зависимости исследуемых свойств от структуры соединений. Полученные результаты находятся в полном соответствии с проведенными ранее исследованиями, а по статистическим параметрам предложенные нами модели являются лучшими. Качественный анализ построенных в MFTA моделей позволил выявить некоторые существенные особенности взаимодействия лигандов с рецептором AhR. Кроме того, нами была проведена оценка области применимости полученных моделей, а также выдвинуты предположения относительно неточности экспериментальных величин активности для нескольких соединений обучающей выборки.

Восстановление 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантанов и их дальнейшая модификация. Синтез изомера уротропина

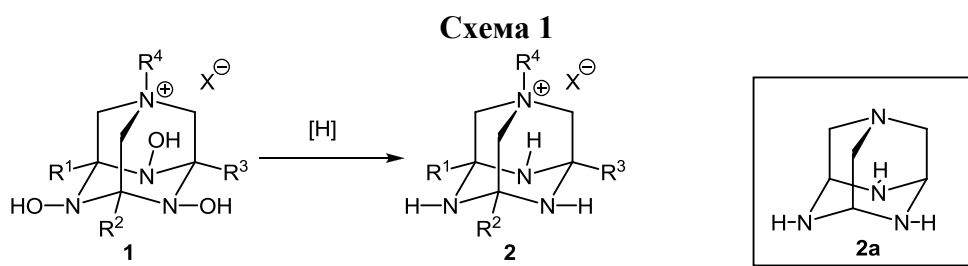
Семакин Артем Николаевич

Аспирант

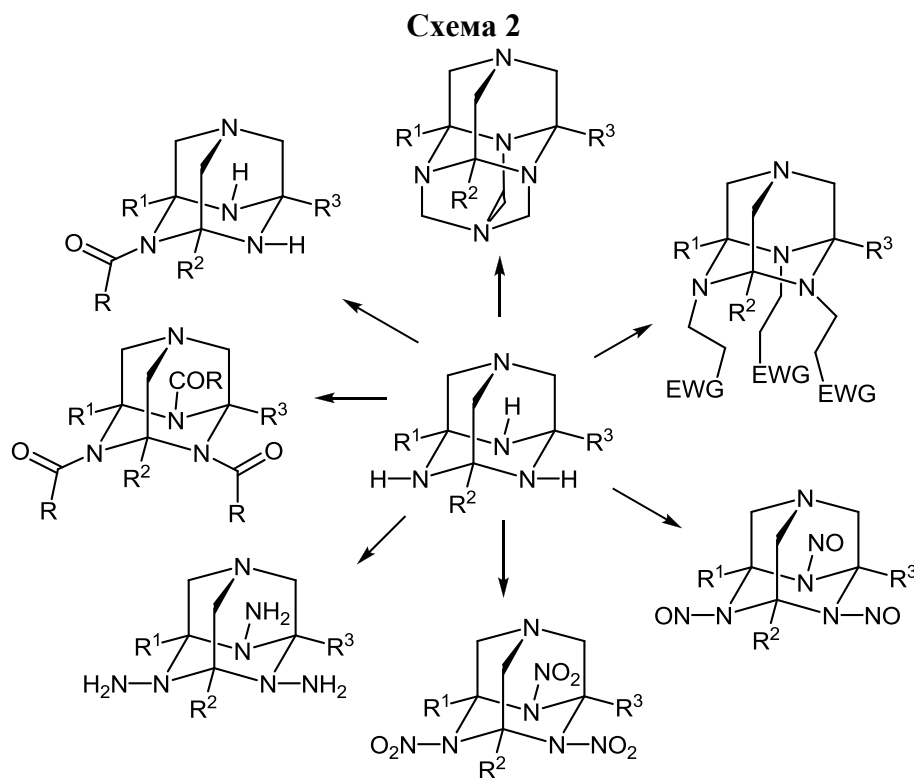
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

E-mail: artyomsemakin@mail.ru

В продолжение систематического изучения химии 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантанов<sup>1</sup> было изучено восстановление в них гидроксиламиновых групп под действие восстановителей различной природы. Был получен ряд N-H адамантанов, в том числе простейший незамещенный адамантан **2a**, который является первым полученным изомером гексаметилентетрамина (уротропина) (Схема 1).



Изучены пути дальнейшей модификации аминогрупп в 1,4,6,10-тетраазаадамантах с целью получения соединений с полезными свойствами (Схема 2).



**Литература**

1. A.N. Semakin, A.Yu. Sukhorukov, A.V. Lesiv, S.L. Ioffe, K.A. Lyssenko, Y.V. Nelyubina, V.A. Tartakovsky, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 18, 4072-4075.

**Синтез и физико-химические свойства гепаринатов 3-d переходных металлов**

**Семёнова Юлия Олеговна**

*Студентка 2 курса магистратуры*

*Тверской государственный университет, химико-технологический факультет,*

*Тверь, Россия*

*E-mail: [jul123@mail.ru](mailto:jul123@mail.ru)*

Гепарин - чрезвычайно важное соединение, синтезируемое в организме животных и человека. Это биологически активное вещество, антикоагулянт широкого спектра действия, регулятор многих биохимических и физиологических процессов, протекающих в животном организме, в настоящее время привлекает к себе пристальное внимание биологов, физиологов, фармакологов и клиницистов. Весьма эффективное использование гепарина в клинической практике выдвигает этот препарат в число перспективных фармакологических агентов[1].

Изучение структуры гепарина очень важно, во-первых, с точки зрения сопоставления химической структуры этого вещества и его антикоагулянтных и других физиологических свойств, например, таких, как способность образовывать комплексы со многими веществами. Во-вторых, детальное выяснение структуры гепарина открывает определенные перспективы на пути искусственного синтеза этого незаменимого медикамента[2,3].

Гепарин – сульфатированный полисахарид, мономерное звено которого образовано связанными в  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) положении остатками L-идуроновой кислоты (IdoA) и D-гликозамина (D-GlcN) – 4-L-IdoA2S- $\alpha$ -4-D-GlcNS,6S- $\alpha$ -1. Уникальность гепарина состоит в том, что являясь достаточно сильным антикоагулянтом прямого действия он проявляет выраженную модулирующую и антидотную активность.

Нами были синтезированы и исследованы твердые комплексы ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с высокомолекулярным гепарином. Проведен термический анализ выделенных комплексов с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)[4], а также спектроскопический анализ. На основании данных элементного анализа установлены брутто-формулы соединений, а также обсуждена возможная структура синтезированных металлокомплексов[5].

### **Литература**

1. Маслаков Д.А. Биологическая активность некоторых полисахаридов и их клиническое применение. Минск. 1977.
2. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва: Академкнига. 2003.
3. Grant D.A. Potentiometric titration study of the interaction of heparin with metal cations. 1992, Vol. 285, No. 2, p. 477-480.
4. Hohne G., Hemminger W. Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Springer. 2003.
5. Rabenstein D.L. Heparin and heparin sulfate: structure and function//Nat.Prod. Rep. 2002, Vol.19, p. 312-331.

Синтез N,N'-ди(1-адамантил)биспидин-9-онов

**Сенан И.М., Разенко И. О.**

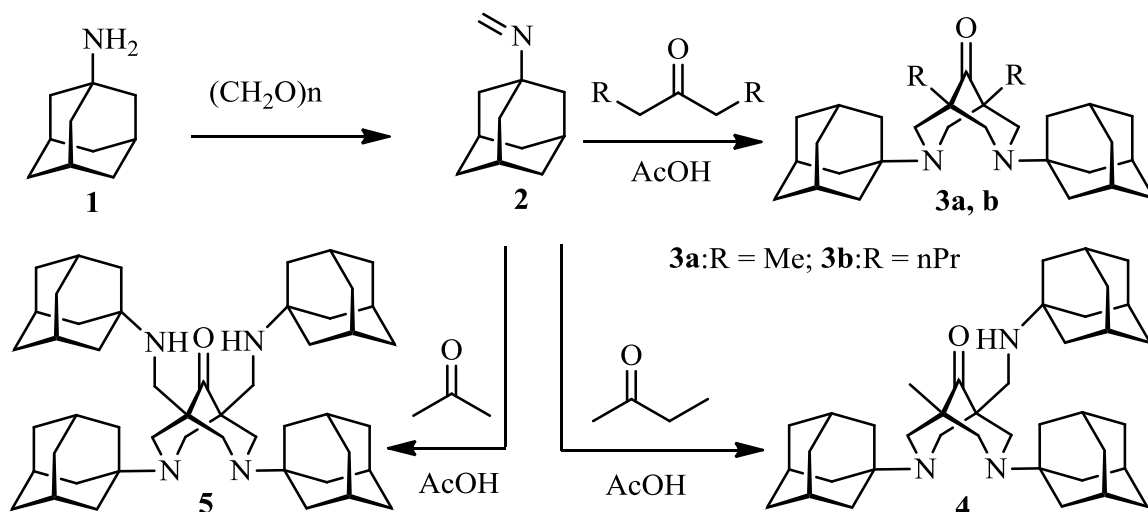
(аспирант, студент)

Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М. В. Ломоносова. Москва, Россия.

E-Mail: [abramko77@yahoo.com](mailto:abramko77@yahoo.com).

В нашей работе [1] описан синтез N,N'-ди(*трет*-бутил)биспидин-9-онов конденсацией ацетона и других кетонов с 1,3,5-три(*трет*-бутил)-1,3,5-триазациклогексаном – продуктом конденсации *трет*-бутиламина с формальдегидом.

Продолжая эту работу, мы заменили *трет*-бутиламин на 1-адамантиламин **1** и установили, что из продукта конденсации **1** с формальдегидом **2** и диэтил- и дибутилкетонов образуются соответственно 3,7-ди-1-адамантил-1,5-диметилбиспидин-9-он **3a** и 3,7-ди-1-адамантил-1,5-дипропилбиспидин-9-он **3b**.



При конденсации **2** с метилэтилкетоном в реакции участвуют все пять его подвижных атомов водорода в результате чего образованию 3,7-ди-1-адамантил-1-[(1-адамантиламино)метил]-5-метилбиспидин-9-он **4**. У ацетона в этой реакции принимают участие шесть атомов водорода, что приводит к образованию 3,7-ди-1-адамантил-1,5-бис[(1-адамантиламино)метил]биспидин-9-она **5**.

Литература

1. Кузнецов А.И., Сенан И.М., Серова Т.М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2012**, №2

Синтез кетостабилизированных илидов серы на основе  
N,N-дифталилцистина и их реакции термоллиза  
Сергеева Н.А.,<sup>1</sup> Саитгалиева Л.В.,<sup>1</sup> Сахаутдинов И.М.<sup>2</sup>

аспирант; магистрант; научный сотрудник, к.х.н.

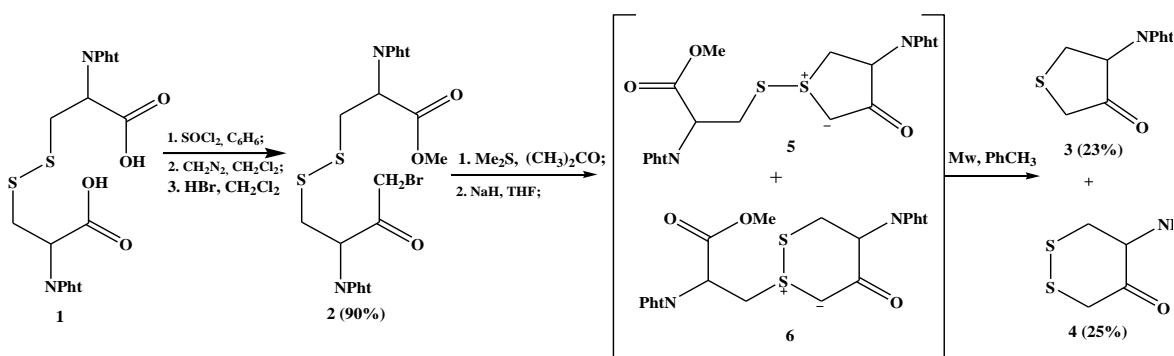
<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВПО  
Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической химии УНЦ РАН, лаборатория биоорганической химии, Уфа, Россия

E-mail: [serg\\_natal@mail.ru](mailto:serg_natal@mail.ru)

Илиды серы ввиду своей высокой реакционной способности являются привлекательными моделями для синтетических и фундаментальных исследований. В этом аспекте важным является развитие химии сульфониевых илидов, основанное на их использовании в качестве интермедиатов и синтонов в синтезе труднодоступных N- и S-содержащих гетероциклических соединений с числом атомов в цикле более трех, в том числе макро- и полициклических соединений.

Нами осуществлен синтез сульфониевых илидов исходя из замещенной серосодержащей аминокислоты – N,N-дифталилцистина **1**, полученного прямым сплавлением цистина и двукратного избытка фталевого ангидрида. Дальнейшее вовлечение соединения **1** в реакцию Арндта-Айстерта приводит к синтезу бромметилкетона **2** с выходом 90%.



Вовлечение бромкетона **2** в цепь превращений, аналогичных представленным ранее в наших работах [1, 2], приводящих к образованию продуктов с пирролизидиноновыми структурами из сульфониевых илидов, привело к неожиданным результатам. В ходе реакции образовались два гетероциклических соединения: производное дигидротиофен-3-она **3** и производное 1,2-дитиан-4-она **4** с выходами 23 и 25% соответственно. По всей вероятности, на промежуточной стадии реакция протекает через образование двух циклических илидов серы **5**, **6**.

### Литература

1. Галин Ф.З., Сахаутдинов И.М., Тухватуллин О.Р. Синтез производного пирроло[2,1-а]фталазин-2,6-диона из диоксофталазинсодержащего илида серы // Изв. АН, Сер. хим. 2007, № 11, С. 2227-2229
2. Сахаутдинов И.М., Леонтьева Н.А., Галин Ф.З., Вафина Г.Ф. Синтез производных пирролизидин- и индолизидиндиона на основе N-фталиласпарагиновой кислоты // Журнал органической химии. 2008, Т. 44, Вып. 7, с. 1020-1023.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ –3756.2010.3.

<sup>2</sup> Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Галину Ф.З. за помощь в подготовке тезиса.



**Синтез и свойства оптических молекулярных устройств на основе 1,8-нафталимида**

***Сергеева А.Н., Панченко П.А.***

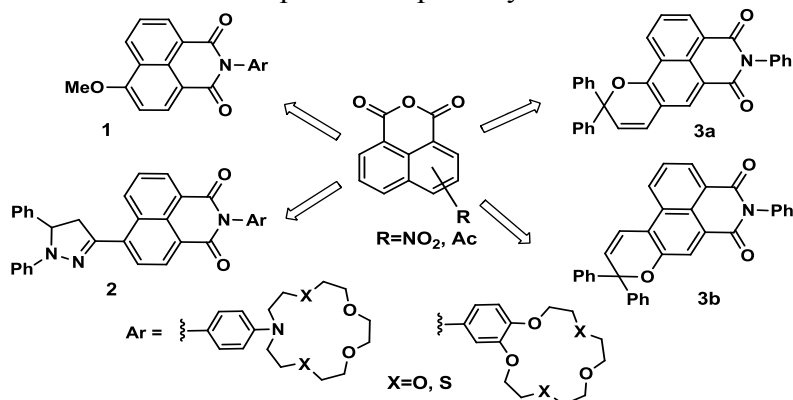
*Аспирант 2-го года*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

*119991 Москва, ул. Вавилова 28*

*E-mail: [antonina@ineos.ac.ru](mailto:antonina@ineos.ac.ru)*

В последние годы значительный интерес привлекают функциональные органические соединения, способные изменять свои фотохимические и фотофизические характеристики при облучении или в результате комплексообразования [1, 2, 3]. Целью настоящего исследования является разработка методов синтеза и изучение оптических свойств краунсодержащих производных 1,8-нафталимида, имеющих различные электронодонорные заместители в 4-ом положении нафталимидного ядра, а также фотохромный фрагмент в составе молекулы. Наличие краун-эфирных фрагментов в составе *N*-арильного заместителя в производных 4-метокси- **1** и 4-пиразолиннафталимида **2** определяет способность таких соединений образовывать комплексы с катионами щелочноземельных, тяжелых и переходных металлов, что сопровождается значительным изменением интенсивности флуоресценции. Соединения **3a,b**, содержащие бензопирановый остаток, демонстрировали переключение флуоресцентных характеристик в результате протекания фотохимической изомеризации при облучении УФ светом.



Синтезированные соединения могут быть использованы для создания флуоресцентных сенсоров на катионы металлов в растворах, компонентов светофильтров и оптических элементов памяти.

### **Литература**

1. Bissell R.A., de Silva A.P. et al. Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) Sensors // *Top. Curr. Chem.* 1993. V. 168. P. 223-264.
2. Valeur B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications.* Weinheim. Wiley-VCH. 2006.
3. Wang J., Xiao Y., Zhang Z., Qian X., Yang Y., Xu Q. A pH-resistant Zn(II) sensor derived from 4-aminonaphthalimide: design, synthesis and intracellular applications // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 2836-2839.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-00041, 09-03-93116).*

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Синтез и изучение жидкокристаллических свойств сложных эфиров *n*-(*N*-  
глюкозилиден)аминобензойной кислоты.**

***Сидорова Е.В., Насибулин А.А***

*Ивановский государственный университет  
Кафедра органической и биологической химии  
E-mail: LSD2point@yandex.ru*

Сложные эфиры *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты относятся к классу азометиновых соединений. Соединения типа «азометины» возможно применять в косметических препаратах, как фотозащитные средства, и как анестетики в медицине

Нами разработана методика синтеза сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты основанная на каталитическом восстановлении соответствующего нитросоединения при температуре 45°C, с последующей его конденсацией продукта с глюкозой на том же катализаторе (катализатор-AB-17-8-Pd). Выделение и очистку продукта проводили из водно-спиртового раствора. Выход составил 30-40 % от теоретически возможного.

Качество контролировалось методами ТСХ и ВЭЖХ. Таким образом, чистота получаемого продукта составила 95.8%.

Для подтверждения строения полученных соединений и их качества использовали метод ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ CHNS.

Соединения полученного ряда проявили энантиотропный мезоморфизм с сильным эффектом переохлаждения. Наличие жидкокристаллических свойств подтвердили методами поляризационной термомикроскопии, ДСК.

На примере *n*-бутилового эфира *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты диэлькометрическим (мостовым) способом были исследованы диэлектрические свойства мезогена. Погрешность определения составила  $\pm 0.01$ . Нами были получены значения средней диэлектрической анизотропии.

Необычная внутримолекулярная атака по атому N<sup>2</sup> пиразолинового цикла.

Ситников В.А., Ворожцов Н.И., Голубева Г.А., Свиридова Л.А.

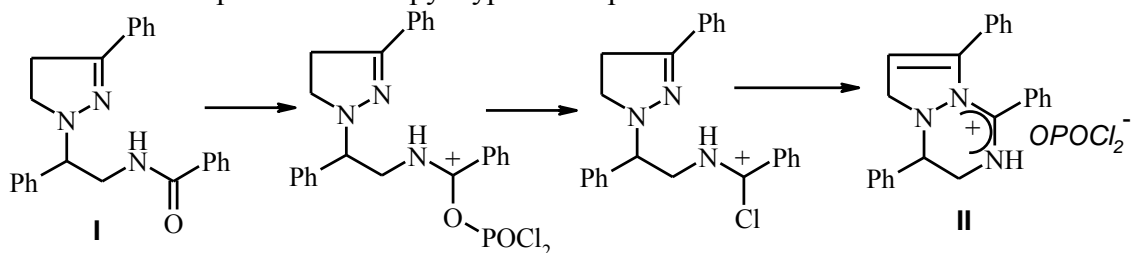
Студент 4-го курса

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

E-mail: zovctulhu@mail.ru

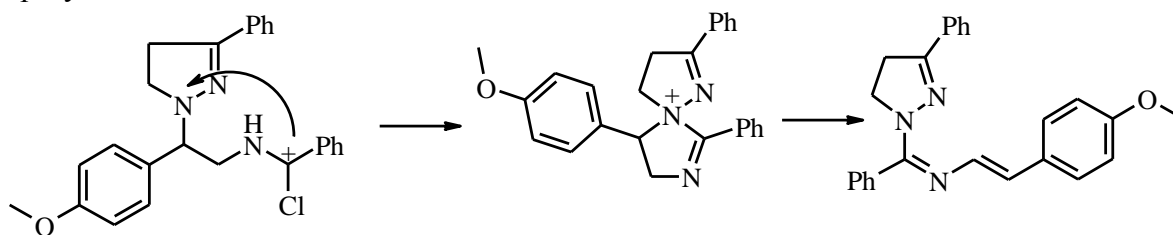
Внутримолекулярная атака комплекса Вильсмайера, первоначально образующегося при взаимодействии хлорокиси фосфора с N-2-арил-2-(пиразолинил-1)-этилбензамидами [1] **I**, теоретически может происходить по трем реакционным центрам молекулы. Например, по аналогии с 1-галогеналкилпиразолинами-2 [2] возможна атака как по атому N<sub>1</sub> с образованием соответствующего спиросоединения, так и по атому N<sub>2</sub> с образованием пиразоло[1,2-а]-[1,2,4]триазины, в зависимости от длины алкильной цепи.

Нами обнаружено, что взаимодействие этилбензамидов **I** с избытком хлорокиси фосфора в толуоле приводит к образованию новых соединений. Анализ литературных и спектральных данных а также проведенное рентгеноструктурное исследование продукта реакции позволяет нам предположить, что происходит образование соединения **II** - гидрированной пиразоло[1,2-а]-[1,2,4]-триазиновой соли. Таким образом, в нашем случае внутримолекулярная атака происходит по стерически более доступному атому N<sub>2</sub>. В процессе реакции наблюдается характерная для пиразолиниевых солей миграция двойной связи с образованием структуры Δ<sup>3</sup>-пиразолина.



Такие пиразоло[1,2-а]-[1,2,4]-триазиновые системы практически не изучены. В литературе описано лишь одно оксосоединение, полученное циклоприсоединением к 1,2,4-триазину [3].

На данный момент единственным исключением была реакция хлорокиси фосфора с N-2-(4-метоксифенил)-2-(3-фенилпиразолил-1)-этилбензамидом. В данном случае атака образующегося комплекса происходит по атому N<sub>1</sub>, и последующим раскрытием образующегося пятичленного цикла.



Исследованные триазиновые системы обладают нестероидной противовоспалительной активностью [3], бензотриазиновые системы обладают антиревматоидными свойствами [3].

Литература

1. Ворожцов Н.И., Голубева Г.А., ХГС, 10, 1558 (2005).
2. Massa, W., Kang, H.-C., Rischke, M., Seitz, G., *Archiv der Pharmazie*, 327, 477(1994).
3. Fauconnier, T., Lock, C.J.L., Bell, R.A., Britten, J.F., Rainsford, K.D., *Canadian Journal of Chemistry*, 72, 382(1994). Tinnefeldt G., Gilfrich, H.J., *Arzneimittel-Forschung Drug Research*, 27, 2009(1977)

**Синтез и изучение реакционной способности имидазолидов  
1-адамтанкарбоновой и 1-адамтилуксусной кислот  
Склюев П.В., Барановский И.В., Зарубин Ю.П., Пурыгин П.П.**

*Аспирант*

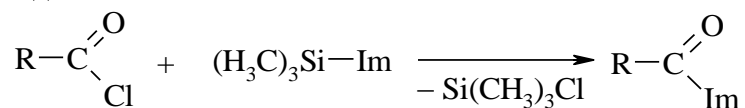
*Самарский государственный университет, Химический факультет, Самара, Россия*

*E-mail: [ilay679@rambler.ru](mailto:ilay679@rambler.ru)*

Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих противовирусной, антипаркинсонической активностью, на основе адамантана разрабатываются полимерные материалы и композиции с улучшенными эксплуатационными свойствами, термостабильные смазочные материалы [1–4].

Введение в органическую структуру адамантильного остатка резко повышает ее липофильность и, следовательно, усилить или изменить биологические свойства получаемого вещества [5].

Нами были предложены методики синтеза с использованием адамантан-1-карбонилхлорида, 2-(1-адамтил)ацетилхлорида и имидазолил-1-триметилсилана и его алкилпроизводных:



где R = 1-адамтил, 1-адамтилметил; Im = 1-имидазолил, 2-метилямидазолил-1, 4-метилямидазолил-1, 2-изопропилимидазолил-1.

Полученные вещества обладают высокой реакционной способностью и потенциальной биологической активностью.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а структура – методами ИК и ЯМР спектроскопии. Полученные вещества характеризуются четкими температурами плавления и  $R_f$ .

Методами квантовой химии исследован возможный механизм реакции синтеза имидазолидов 1-адамтанкарбоновой и 1-адамтилуксусной кислот, получены геометрические и энергетические характеристики для реагентов, переходных состояний и продуктов.

### **Литература**

1. Fort R., Schleyer P. Adamantane: consequences of the diamondoid structure. Chem. Rev., 1964, 27(3), 277–300.
2. Bingham R., Schleyer P. Recent developments in the chemistry of adamantane and related polycyclic hydrocarbons. Topics in Current Chemistry, 1971, Vol. 18/1. P.1–102.
3. McKerverey M. Adamantane Rearrangements. Chem. Soc. Revs, 1974, 3(3), 479–512.
4. Tominago K., Haga M. Next-generation fine chemicals raw material adamantane. Chem. Econ. Eng. Rev., 1985, 17(10), 23–30.
5. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармокология адамантанов. Волгоград: Волгоградская мед. Академия, 2001. 320 с.

Синтез новых дикватернизованных соединений на основе камфоры

Соколова Анастасия Сергеевна

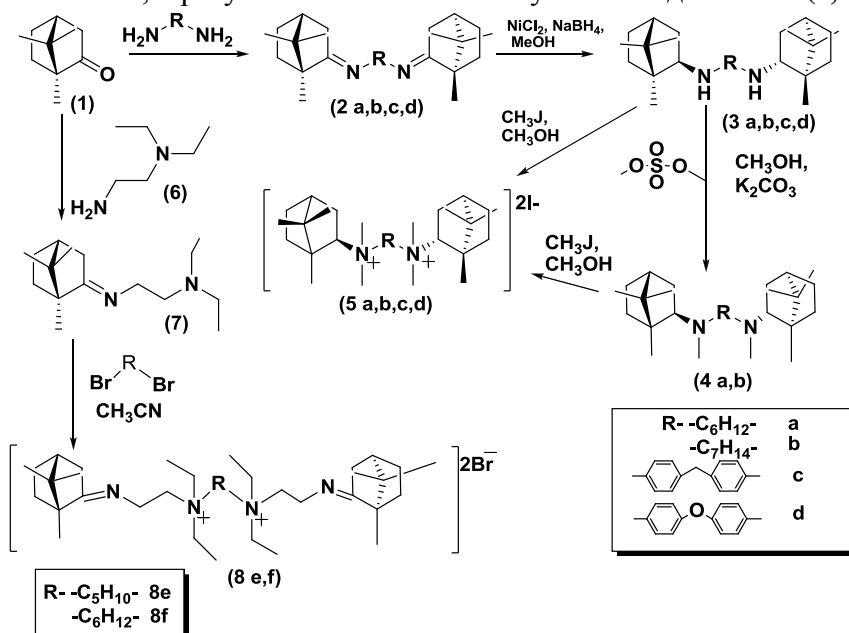
Студент

Новосибирский государственный университет, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

E-mail: a.s\_sokolova@mail.ru

Как показывают современные исследования, дикватернизованные аммониевые соединения обладают различной биологической активностью: главным образом, выступая в роли миорелаксантов. Кроме того, вещества подобного типа обладают противоопухолевой, противомаларийной, гипотензивной и другими видами активности. Известно, что наличие в молекуле терпенового фрагмента может как снижать побочные действия, так и увеличивать специфическую биологическую активность медицинских препаратов. **Целью** данной работы является синтез новых дикватернизованных соединений на основе камфоры, с последующим широким изучением их биологической активности.

Нами было показано, что взаимодействие камфоры (**1**) с различными диаминами приводит к образованию соответствующих оснований Шиффа в качестве основных продуктов **2(a,b,c,d)**. Восстановление соединений **2(a,b,c,d)**  $\text{NaBH}_4$  в присутствии соли  $\text{NiCl}_2$ , позволило получить симметричные *экзо*-диамины **3(a,b,c,d)** [1,2]. Получение соединений **5(a,b,c,d)** проводилось в два этапа, как показано на схеме, поскольку взаимодействие **3(a,b,c,d)** с йодистым метилом приводит к образованию смеси третичных и четвертичных аминов. Нами был использован и другой подход к синтезу дикватернизованных солей, который основан на взаимодействии третичного амина с дигалогенами, в результате чего были получены соединения **8(e,f)**.



В рамках работы были рассмотрены различные подходы к синтезу дикватернизованных аммонийных солей **5(a,b,c,d)**, **8(e,f)**. Выделены и охарактеризованы новые ранее не описанные соединения **2(a,b,c,d)**, **3(a,b,c,d)**, **4(a,b)**, **5(a,b,c,d)**, **7**, **8(e,f)**.

### Литература

1. Caselli, A., Giovenzanna, G. B., Palmisano, G., Sisti, M., Pilati, T. Synthesis of  $\text{C}_2$ -symmetrical diamine based on (1R)-(+)-camphor and application to oxidative aryl coupling of naphthols // *Tetrahedron:Asymmetry* V.14-P. 1451-1454 (2003)
2. Love, B.E., Ren J. J. Synthesis of Sterically Hidered Imines // *Org. Chem.* V.58-P. 5556-5557 (1993)

Новый подход к синтезу спироциклических  $\gamma$ -лактамов с использованием бифункциональных реагентов в реакции Уги

Столяренко В.Ю.<sup>1,2</sup>, Ильин А.П.<sup>2</sup>

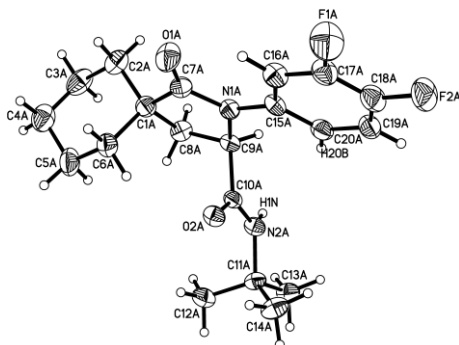
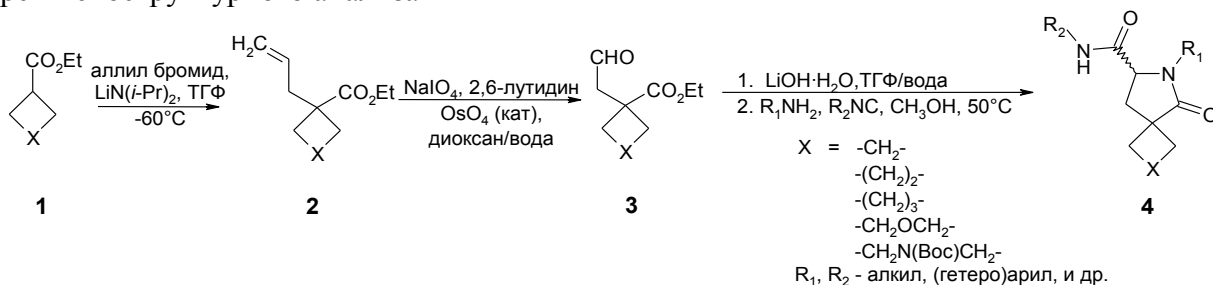
Аспирант

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, (МГТУ МИРЭА), Москва, [vstolyarenko@gmail.com](mailto:vstolyarenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Исследовательский Институт Химического Разнообразия, г. Химки

В структурный мотив многих биологически активных соединений входят спироциклические фрагменты. Спектр активностей применяемых в клинике препаратов достаточно велик, например, они используются для лечения осложнений диабета [1], могут быть неврологическими, противовоспалительными, анестезирующими и противомегренивыми препаратами [2,3].

Описанные в литературе методы синтеза лактамов с помощью мультикомпонентной реакции Уги дают возможность получить лактамный цикл на различных классах алифатических, ароматических и гетероароматических оксокислот. Однако синтез и использование оксокислот, приводящих в реакции Уги к спироциклическим продуктам еще не исследованы. Нами были синтезированы подобные бифункциональные соединения; их реакционная способность была проверена в условиях реакции Уги. Эфиры **1** алкилировали аллилбромидом, который позволяет ввести  $\omega$ -оксогруппу. Аллильные производные **2** окисляли метапериодатом натрия в присутствии 2,6-лутидина и 0.25 моль% OsO<sub>4</sub>. Соответствующие этиловые эфиры алициклических  $\omega$ -оксокислот **3** гидролизуют LiOH·H<sub>2</sub>O в 40% водном ТГФ.  $\omega$ -оксокислоты в силу нестабильности использовали без выделения в реакции Уги с эквимольными количествами аминов и изонитрилов. Продукты **4** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выходы составили 57-89%. Соединения охарактеризованы спектрами <sup>1</sup>H-NMR (400 МГц) и ВЭЖХ/МС, структуры некоторых соединений доказаны с помощью рентгеноструктурного анализа



$\text{X} = -(\text{CH}_2)_2-$   
 $\text{R}_1 = 3,4\text{-дифторфенил}$   
 $\text{R}_2 = \text{трет-бутил}$

### Литература

- 1 Malamas M.S., Hohman T.C. //ARI-509. Drugs Fut 1994, 19 (5), 442.
- 2 Brüscheweiler C., Schereiер E., Sües R., Winkler H. //Improvements in or relating to Spiropiperidyl-Succinimide Derivatives. CH 411895; CH 449628; GB 1041015
- 3 Eison M.S., Taylor D.P., New J.S., Minielli J.L. //BMY-13859. Drugs Fut 1985, 10 (9), 731

Новая реакция н-алкильных производных магния с  $\alpha$ -олефинами в присутствии комплексов тантала

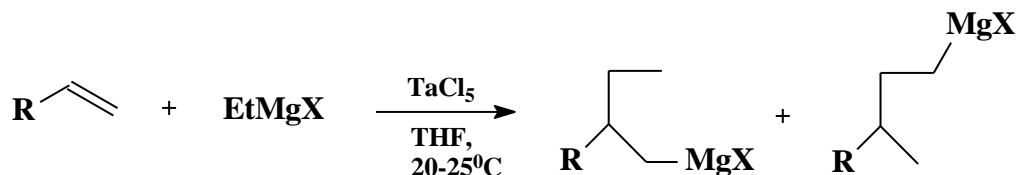
Таймасова А.З., Исмагилов Р.Р.<sup>1</sup>, Самойлова Е.В.<sup>1</sup>

Студент, аспирант, аспирант

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

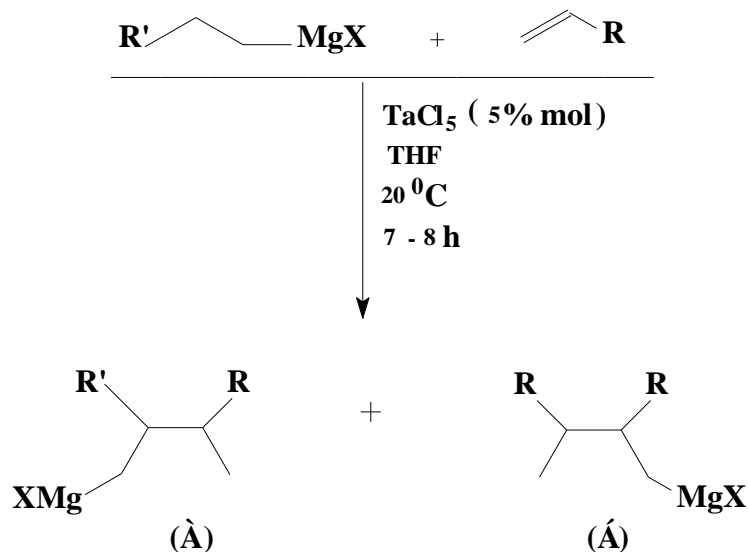
E-mail: [taimasova88@rambler.ru](mailto:taimasova88@rambler.ru)

Ранее нами было показано, что в присутствии каталитических количеств  $TaCl_5$  этильные производные магния взаимодействуют с  $\alpha$ -олефинами с образованием двух региоизомерных магнийорганических соединений (МОС) [1].



В данной работе нами впервые исследована каталитическая реакция н-алкильных производных магния с  $\alpha$ -олефинами в присутствии  $TaCl_5$ .

Установлено, что реакция н-алкильных производных магния  $RMgX$  ( $R = n-C_3H_7$ ,  $R = n-C_4H_9$ ,  $R = n-C_5H_{11}$  и т.д.,  $X = Cl, Br, I$ ,  $R$ ) с  $\alpha$ -олефинами в присутствии каталитических количеств  $TaCl_5$  в ТГФ в мягких условиях приводит к образованию МОС типа А и Б с высокими выходами.



$R = n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}$ ;

$R' = n-C_4H_9, n-C_6H_{13}$ .

### Литература

1. Sultanov R.M., Dzhemilev U.M., Ismagilov R.R., Samoilova E.V., Khalilov L.M., Popod'ko N.R. // Two routes of tantalum-catalyzed alkene carbomagnesiation with ethyl Grignard reagents // J. Organomet. Chem. (в печати).

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа РАН

Гетарилзамещенные фосфониево-йодониевые илиды в синтезе новых гетероциклов

Таранова М.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический

факультет, Москва, Россия

*taranova\_ma@mail.ru*

Ранее нами было установлено, что смешанные фосфониево-йодониевые илиды взаимодействует с ацетиленами с образованием либо фосфоний замещенных фуранов, либо аннелированной фосфорсодержащей гетероциклической системы - фосфинолинов [1].

В настоящей работе осуществлен синтез неизвестных ранее фосфониево-йодониевых илидов (1) с гетарильным заместителем в фосфониевом фрагменте.

Показано, что полученные илиды взаимодействуют с ацетиленами с образованием новых гетероциклических систем – фосфинолинов (9), фосфиниенотиофенов (8), фосфинофуранов (6,7), а также недоступных ранее гетарилзамещенных фосфониевых солей (2-5) (Рис.1). Установлена зависимость между направлением реакции и заместителем в ацетилене.

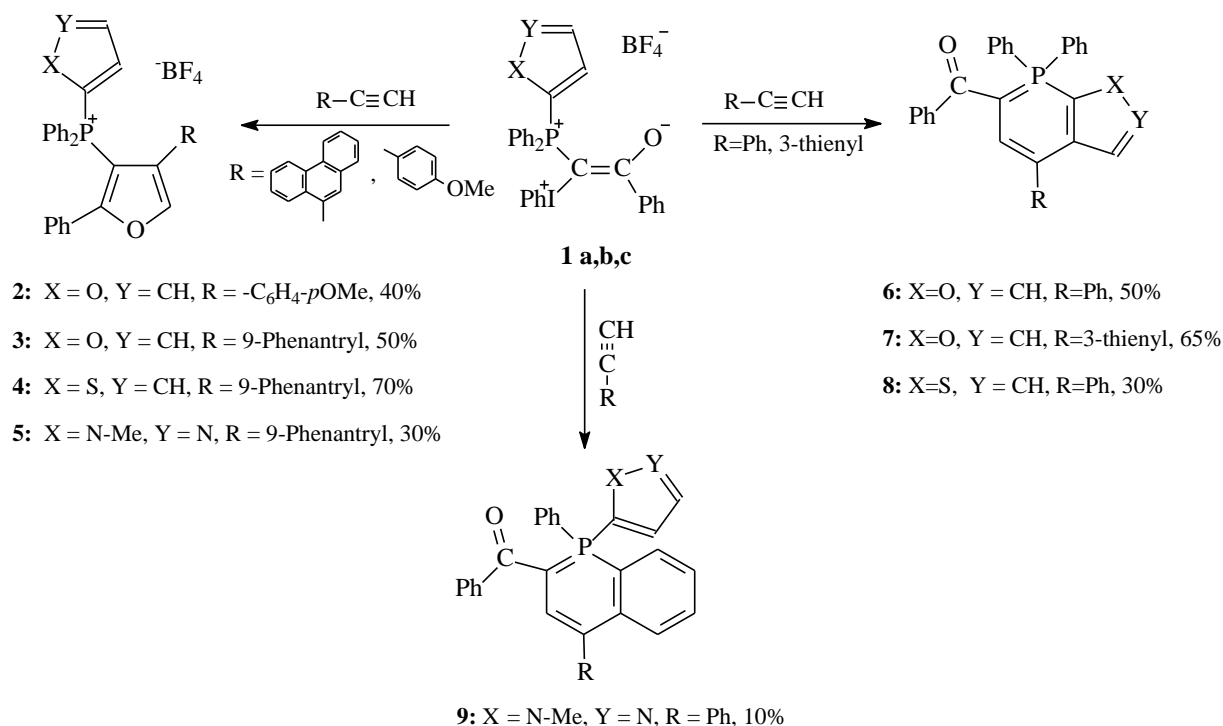


Рис. 1. Гетарилзамещенные фосфониево-йодониевые илиды в реакциях с ацетиленами.

Литература

1. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Borisenko A.A., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. Photochemical Synthesis of Phosphinolines from Phosphonium-Iodonium Ylides // J. Org. Chem. 2011, V. 76. p. 566–572.



Изучение подходов к созданию флуоресцентных спиновых ловушек – альдонитронов, производных пирролин-*N*-оксида

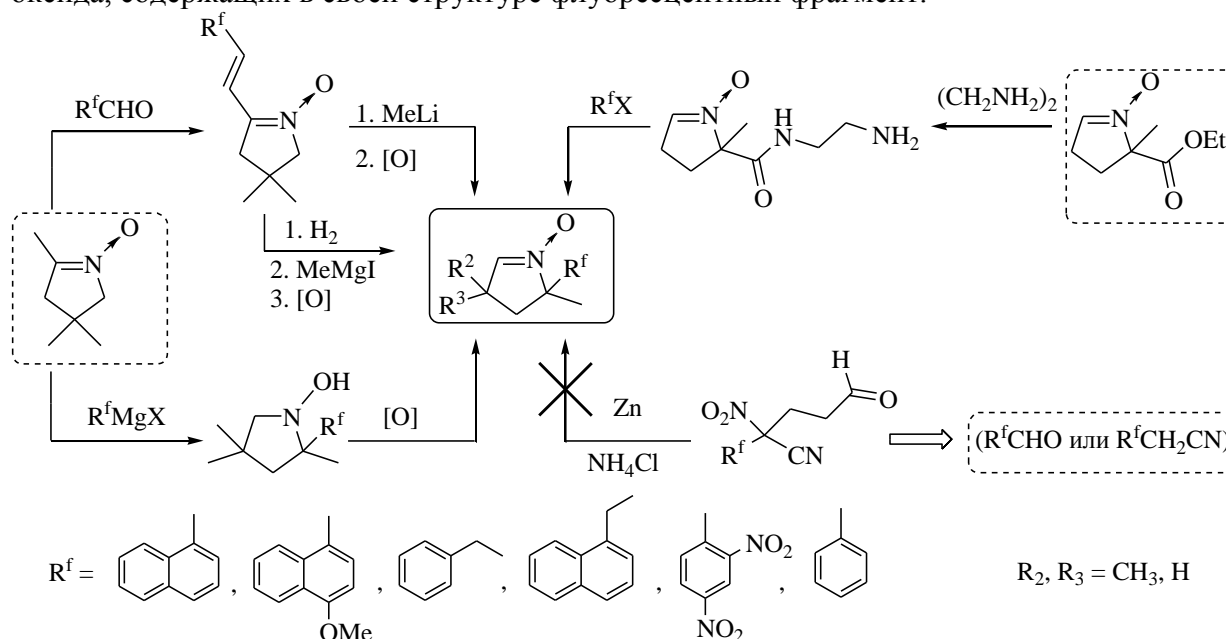
Таратайко Андрей Игоревич

Студент

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,  
Новосибирск, Россия

E-mail: taratayk@nioch.nsc.ru

Альдонитроны ряда пирролина находят широкое применение в качестве ловушек свободных радикалов. По характеру спектра ЭПР образующегося спинового аддукта можно судить о концентрации и строении свободного радикала. Известно [1], что при наличии в молекуле нитрона флуоресцентного фрагмента взаимодействие с радикальной частицей приводит к тушению флуоресценции. Таким образом, для измерения концентрации свободных радикалов можно предложить новый - более простой и чувствительный, по сравнению с ЭПР, метод флуориметрии. В представляемой работе изучены некоторые подходы к синтезу альдонитронов, производных пирролин-*N*-оксида, содержащих в своей структуре флуоресцентный фрагмент.



Использование принципиально отличающихся синтетических приемов введения флуоресцентного фрагмента ( $R^f$ ) в состав различных молекул-предшественников (в пунктирной рамке на схеме) позволило получить ряд целевых альдонитронов (в сплошной рамке на схеме).

### Литература

1. Hauck, S., Lorat, Y., Lienisch, F., Trommer, W. p-Nitrostilbene-tert-Butyl-Nitron: a Novel Fluorescent Spin Trap for the Detection of ROS with Subcellular Resolution// Applied Magnetic Resonance. 2009, №36(2-4). p. 133-147.

**Эмпирическое описание галогеновой связи**

**Титов О.И.**

*студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: titovsmail@gmail.com*

Галогеновыми взаимодействиями называют направленное притяжение замещенного атома тяжелого галогена (Cl, Br, I) к донорам электронной плотности. В последнее десятилетие выявилась необычная распространенность и важность таких взаимодействий при образовании кристаллических решеток, сольватации, в белок-лигандных и других межмолекулярных взаимодействиях [1]. В связи с тем, что галогеновые связи представляются новым инструментом для рационального создания органических материалов и лекарств, была проведена обширная работа по их теоретическому и экспериментальному изучению. Известно, что молекулярный электростатический потенциал (МЭП) галогенсодержащих молекул, рассчитанный квантово-химически, демонстрирует высокую анизотропию вокруг галогена – область положительного потенциала, окруженную отрицательным «кольцом», так называемую  $\sigma$ -дырку, величина потенциала в которой хорошо коррелирует с энергиями галогеновой связи [2].

Однако на данный момент не существует надежных эмпирических способов описания галогеновых связей, что затрудняет их широкое моделирование и использование. В большинстве существующих эмпирических подходов такие области поверхности потенциальной энергии (ППЭ) описаны качественно неверно в силу недостаточно точного описания анизотропии МЭП [3]. Таким образом, улучшение описания электростатических взаимодействий галогенированных органических соединений является актуальной задачей органической химии.

В работе проведено сопоставление существующих вариантов описания электростатических взаимодействий, таких как использование атомных зарядов, внеатомных зарядовых центров, а так же атомных и внеатомных мультиполей. Показаны преимущества модели атомных мультиполей, подобранных под МЭП, по сравнению с зарядовыми моделями и мультипольными схемами, основанными на анализе волновой функции (применяемыми в современных поляризуемых силовых полях). Используя в дополнение к зарядам атомные диполи и квадрупольные моменты и параметры ван-дер-ваальсового взаимодействия из широко распространенных силовых полей GAFF и MMFF94, удалось эмпирически качественно воспроизвести квантово-химическую ППЭ комплексов различных галогенпроизводных и доноров электронной плотности. Был проведен анализ вкладов различных мультиполей в энергию взаимодействия, что позволит в дальнейшем оптимизировать полученную модель.

Показано, что при помощи распределенного мультипольного разложения можно получить качественно верное эмпирическое описание ППЭ, что является важным шагом в создании надежных и быстрых средств моделирования новых органических материалов и белок-лигандного взаимодействия с участием галогенового связывания.

**Литература**

1. Politzer P., Lane P., Concha M.C., Ma Y., Murray J.S., An overview of halogen bonding // *J. Mol. Model.*, 2007, Vol. 13(2), pp. 305-311
2. Politzer P., Murray J.S., Clark T., Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, Vol 12(28), pp 7748-7757
3. Politzer P., Murray J.S., Concha M.C.,  $\sigma$ -hole bonding between like atoms; a fallacy of atomic charges // *J. Mol. Model.*, 2008, Vol. 14(8), pp 659-665

Синтез и особенности комплексообразования BODIPY на основе бисэтоксикарбонилциклогексанодинпирринов с катионами щелочноземельных металлов

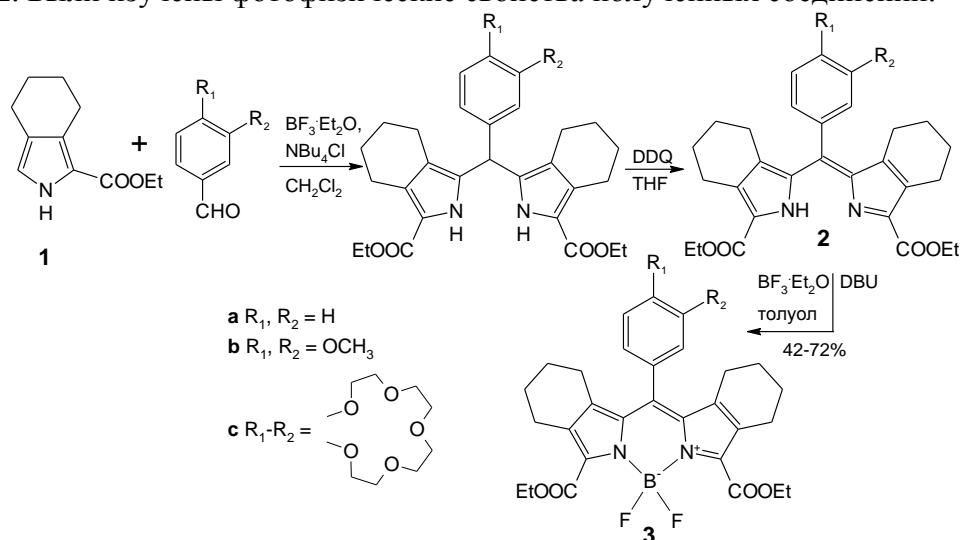
Тихомирова К.В.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: tikhomirova@petrol.chem.msu.ru

Бор-дипирриновые комплексы (BODIPY) привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам, позволяющим получать на их основе разнообразные сенсоры на ионы и органические молекулы.

Мы синтезировали серию затрудненных циклогексанозамещенных бор-дипиррометенов **3** исходя из этилового эфира тетрагидроизоиндолкарбоновой кислоты **1**. Были изучены фотофизические свойства полученных соединений.



Исследование комплексообразования соединений **3** с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  показало, что, в отличие от катионов магния, катионы кальция и бария способны образовывать комплексы не только с краун-эфирным фрагментом **3c**, но и со сложноэфирными заместителями **3a-c**, что проявляется в значительном изменении оптических свойств исходных соединений (рис. 1).

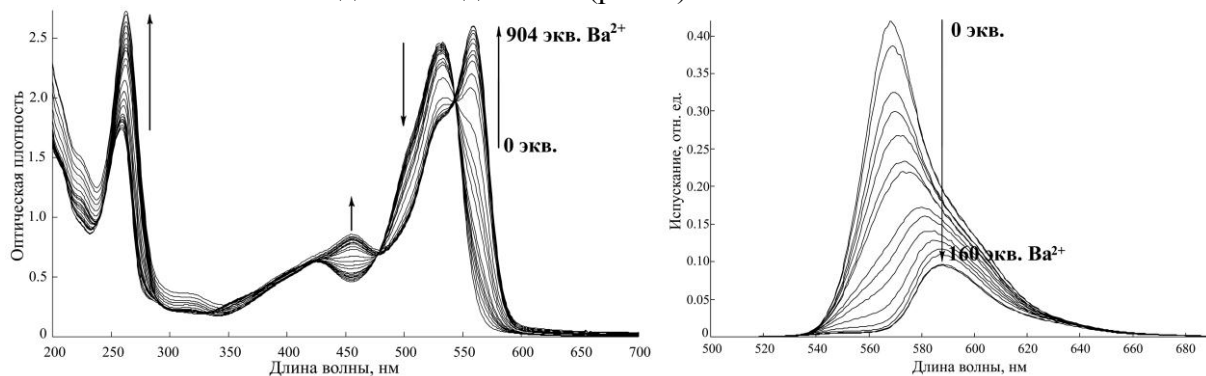


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения и испускания лиганда **3a** ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) при титровании его раствором  $Ba(ClO_4)_2$  в  $CH_3CN$ .

В результате серии спектрофотометрических и флуориметрических титрований были найдены константы устойчивости комплексов лигандов **3** с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Также мы изучили влияние комплексообразования на спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{11}B$  и  $^{19}F$  исследуемых соединений. Пространственное строение комплексов было смоделировано неэмпирическими квантовохимическими методами.

Фотоактивные комплексы на основе краунсодержащего стирилбензотиазола и молекул-хозяев: самоорганизация и распад компонентов

Ткаченко С.В.<sup>1</sup>, Черникова Е.Ю.<sup>2</sup>

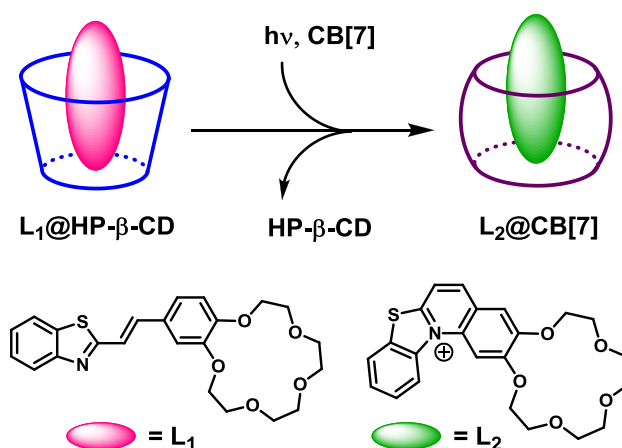
Выпускник Российского Химико-Технологического Университет им Д.И. Менделеева

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9. E-mail: s.tkach.8@gmail.com

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 119991, Москва, Ул. Вавилова, 28

E-mail: s.tkach.8@gmail.com

В настоящее время все большую популярность приобретают различные молекулярные устройства, созданные на основе органических супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин». В данной работе предложена фотоуправляемая молекулярная система, состоящая из краунсодержащего 2-стирилбензотиазола (**L**<sub>1</sub>) в качестве молекулы-гостя, а также 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (**HP-β-CD**) и кукурбит[7]урилы (**CB[7]**) в качестве молекул-хозяев. В основе данной системы лежит явление селективной самоорганизации молекул «гостя» и «хозяина» в единые супрамолекулярные комплексы и последующий их распад на исходные компоненты под действием света, сопровождающийся превращением молекулы «гостя» из одной формы (**L**<sub>1</sub>) в другую (**L**<sub>2</sub>).



Особенности процесса комплексообразования и фотохимических превращений 2-стирилбензотиазола (**L**<sub>1</sub>) в присутствии двух молекул-хозяев были изучены с применением комбинации физико-химических методов: оптической и 1D и 2D ЯМР-спектроскопии. Облучение супрамолекулярных комплексов **L**<sub>1</sub>@**HP-β-CD** приводит к цепочке превращений, включающей *транс-цис*-изомеризацию и последующее окислительное элиминирование. Важной особенностью проведения данной реакции в тройной смеси является селективное связывание *транс*- и *цис*-форм лиганда **L**<sub>1</sub> с **HP-β-CD**, а продукта окислительной фотоциклизации **L**<sub>2</sub> – с **CB[7]** в соответствии с представленной схемой. Таким образом, одновременно с протеканием фотохимической реакции наблюдается перемещение молекулы-гостя из полости одного «хозяина» в полость другого.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и ГК № 16.740.11.0446 Министерства образования и науки РФ.

**Теоретическое изучение циклических диаминокарбенов –  
перспективных лигандов металлокомплексного катализа**

**Туков А.А.**

*аспирант 3 г/о*

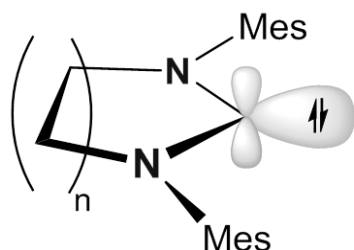
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*

*г. Москва, Российская Федерация*

*tukoff@gmail.com*

В последние два десятилетия N-гетероциклические карбены привлекают внимание исследователей как перспективные молекулы для гомогенного и органокатализа. Особенностью N-гетероциклических карбенов является высокая донорная способность, устойчивость комплексов, синтетическая доступность и простота модификации.

Данная работа посвящена теоретическому изучению циклических диаминокарбенов с размерами цикла от 4 до 8 атомов. Данный набор дополняет хорошо изученные 5-членные, и менее изученные 6- и 7-членные карбены предельными случаями сужения и расширения цикла. Методом функционала плотности (DFT) мы исследовали реакционную способность, донорные свойства и связывание с переходными металлами – основные критерии, применяемые для рационального дизайна новых лигандов. Текущая производительность вычислительных систем позволила провести расчеты для молекулярных систем с объемными заместителями типа Mes (мезитил)– такими же, как используемые в синтезе.



Мы установили, что основным структурным параметром, влияющим на свойства карбенов, является валентный угол (NCN) при карбеновом центре. Увеличение валентного угла при расширении цикла приводит к росту основности и донорной способности с одной стороны, и к снижению термодинамической стабильности, с другой. Мы объясняем данные закономерности увеличением энергии ВЗМО карбена при одновременно уменьшении разницы энергий ВЗМО-НСМО. Разница между максимальным и минимальным значением энергии ВЗМО составляет около 0,9 эВ. Различие в донорной способности в терминах параметра Толмана является довольно значительным и составляет около 12 см<sup>-1</sup>. Наибольшие изменения происходят при переходе от 5 к 6-членным, и от 6- к 7-членным циклам, тогда как дальнейшее расширение цикла до 8 атомов не приводит к значимому изменению свойств.

При анализе энергии связывания карбенов с переходными металлами, помимо энергии ВЗМО, значимым фактором является пространственная нагрузка со стороны лиганда. Для количественной учета пространственного фактора мы использовали параметр  $V_{Bur}$ , характеризующий степень заполнения координационной сферы металла атомами лиганда. Совместный учет двух факторов, электронного (энергия ВЗМО) и пространственного ( $V_{Bur}$ ) позволяет аппроксимировать относительную устойчивость карбеновых комплексов с переходным металлом.

Таким образом, относительно простые расчетные параметры, такие как энергия ВЗМО и  $V_{Bur}$ , могут использоваться для предсказания основных свойств циклических аминакарбенов при рациональном дизайне новых каталитических систем.

Новые гетарилзамещенные 1,3-трополонны на основе метиленактивных гетероциклов

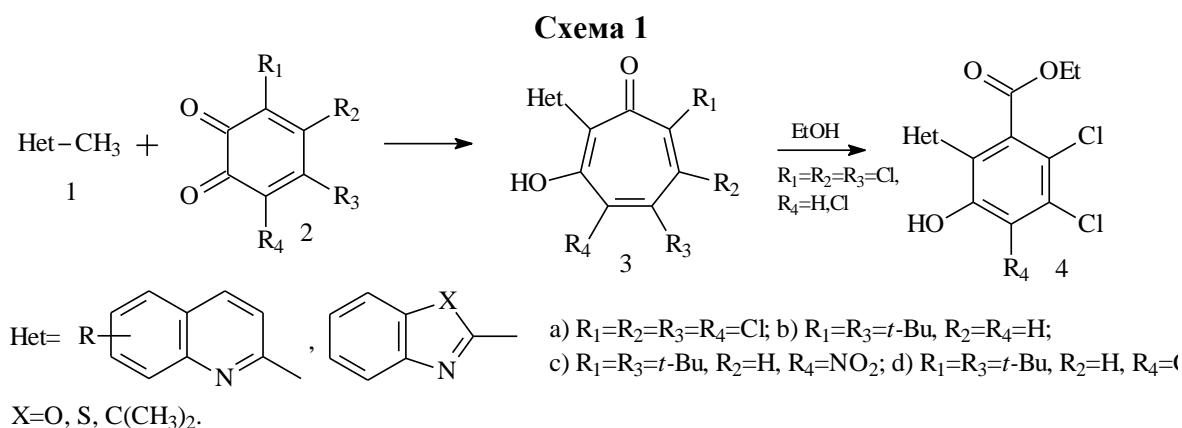
Тураева И.О., Гусаков Е.А.

Аспирант

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, кафедра химии природных и высокомолекулярных соединений, Ростов-на-Дону, Россия

[sayarin@ipoc.rsu.ru](mailto:sayarin@ipoc.rsu.ru)

Реакция между метиленактивными азотистыми гетероциклами **1** (замещенными 2-метилхинолинами, 2-метилбензазолами) и производными 1,2-бензохинона **2a-d** протекает с расширением о-хинонового цикла и в зависимости от условий реакции приводит к образованию производных 1,3-трополонна **3**. Установлено, что реакция зависит как от природы гетероцикла и кислотности группы  $\text{CH}_3$ , так и окислительно-восстановительного потенциала исходного 1,2-бензохинона. При взаимодействии 2-метилхинолинов и 2-метилбензазолов с хиноном **2a** ( $E_{\text{пк}} = +0.01$  В) образуются 1,3-трополонны **3a** ( $R_4 = \text{H, Cl}$ ) (схема 1). В ряду 2-метилбензазолов, в отличие от 2-метилхинолинов, реакция с пространственно-затрудненным хиноном **2b** не протекает, что связано с более низким потенциалом восстановления ( $E_{\text{пк}} = -0.6$  В). Протекание реакции расширения о-хинонового цикла с использованием пространственно-затрудненных 1,2-бензохинонов возможно при наличии акцепторных заместителей в бензохиноидной части. Ожидаемые трополонны в ряду пятичленных азотистых гетероциклов удалось получить по реакции 2-метилбензазолов с 3-нитро-4,6-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном ( $E_{\text{пк}} = -0.6$  В).



Было найдено, что 1,3-трополонны **3** ( $R_1=R_2=R_3=\text{Cl}$ ,  $R_4=\text{H, Cl}$ ) в реакции с этанолом претерпевают бензоидную изомеризацию с образованием производных этилового эфира 2-(гетарил-2-ил)-3-гидроксibenзойной кислоты **4**. Предложен механизм реакции.

Строение полученных соединений **3** и **4** подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Молекулярное строение ключевых соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

*“Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов”, гранта Президента РФ МК-4215.2012.3, гранта для поддержки ведущих научных школ НШ – 927.2012.3.*

**Синтез 3-карбамоил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-4-карбоновых кислот**

**Федосеев С.В., Еремкин А.В.**

*Магистр*

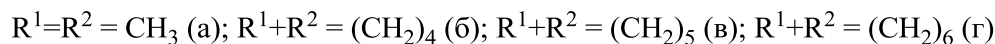
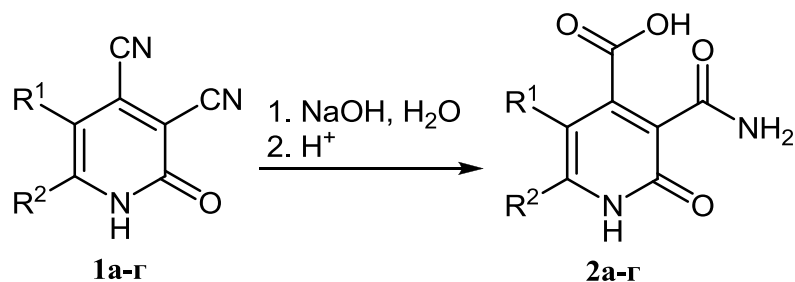
*Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,  
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия*

*E-mail: [4ehov11@mail.ru](mailto:4ehov11@mail.ru)*

В литературных данных описаны способы получения алкилзамещенных 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов из 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов, посредством реакции последних с серной кислотой [1], пировиноградной кислотой [2], либо со спиртами при длительном кипячении [3]. Интерес к этим соединениям связан с наличием в молекуле двух цианогрупп, которые открывают возможность к легкой модификации соединения в различные классы органических веществ.

В связи с этим, основной задачей данного исследования является изучение реакционной способности 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов с целью синтеза новых функциональнoзамещенных пиридинов.

В ходе работы нам удалось вовлечь исследуемое соединение в превращение в присутствии гидроксида натрия, задействовав при этом обе цианогруппы с образованием 3-карбамоил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-4-карбоновой кислоты.



Строение соединений **2а-г** установлено физическими методами, такими как ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопия и масс-спектрометрия. Для соединения **2а** было дополнительно проведено исследование методом гетероядерной протон-углеродной корреляции (HMBC).

Таким образом, в ходе изучения реакционной способности 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов нами разработан простой и препаративный метод синтеза 3-карбамоил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-4-карбоновых кислот **2а-г**. Выходы полученных соединений составляют 77-82 %.

### Литература

1. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. Взаимодействие тетрацианоэтилированных циклогексанонов с водой в кислой среде // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 10. С. 1757-1758.
2. Насакин О.Е., Николаев Е.Г., Терентьев П.Б., Булай А.Х., Захаров В.Я. Тетрацианоалканоны в синтезе гетероциклов. Синтез 3,4-дициано-2(1H)-пиридонов взаимодействием тетрацианоалканонов с пировиноградной кислотой // ХГС. 1985. № 9. С. 1225-1228.
3. Dickinson C.L. A new synthesis of 3,4-dicyano-2(1H)-pyridones // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 4367-4369.

Синтез фуроксанов с азотсодержащими гетероциклическими заместителями

Ферштат Леонид Леонидович

Студент 5 курса

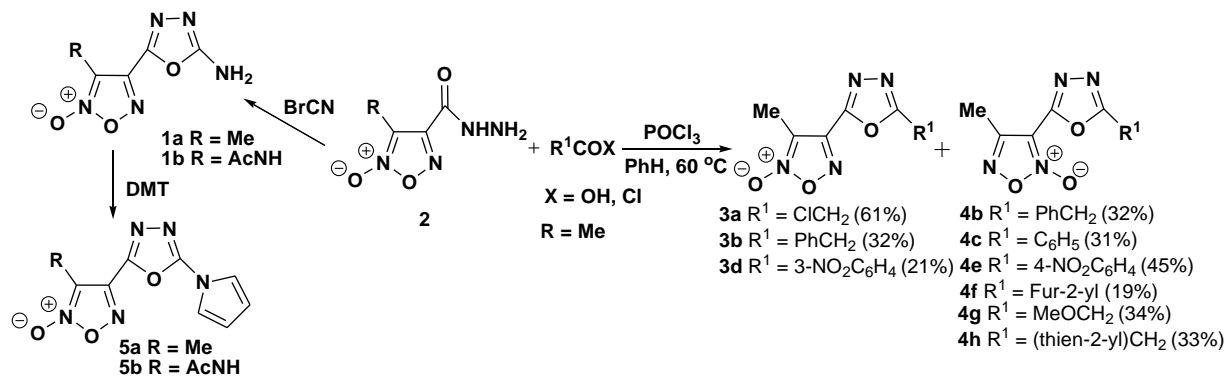
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

[fershtat@bk.ru](mailto:fershtat@bk.ru)

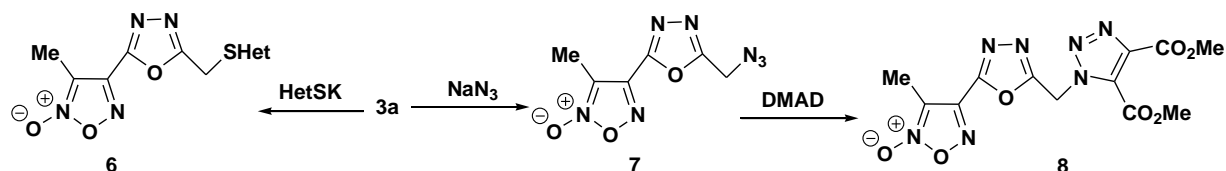
Ранее [1] в нашей лаборатории был разработан метод синтеза 4-(5-амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фуроксанов **1** на основе реакции соответствующих гидразидов 4-фуроксанкарбоновых кислот **2** с BrCN. Производные фуроксанов и 1,3,4-оксадиазолов обладают широким спектром биологической активности. В связи с этим, в настоящей работе был продолжен синтез 1,3,4-оксадиазолилфуроксанов **3** и **4** на основе другого подхода – взаимодействием гидразидов **2** с карбоновыми кислотами или их хлорангидридами в присутствии POCl<sub>3</sub>. Реакция проходит успешно с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами, как правило, с образованием одного из изомеров. Смесь обоих изомеров была получена в реакции только с фенилуксусной кислотой (схема 1). С целью введения новых фармакофорных фрагментов в соединения **1** и **3** были исследованы различные варианты их химической трансформации. Так, при взаимодействии соединений **1** с 2,5-диметокситетрагидрофураном (DMT) были получены оксадиазолилфуроксаны с пиррольным заместителем **5** (схема 1).

Схема 1



Синтезированный оксадиазолилфуроксан **3a** был введен в реакцию нуклеофильного замещения с солями гетероциклических тиолов и с азидом натрия. Реакцию проводили в ДМФА при комнатной температуре с образованием полигетероциклических соединений **6** и азидометилпроизводного **7**. 1,3-Диполярное циклоприсоединение азидной группы в соединении **7** к диметилацетилендикарбоксилату (DMAD) привело к образованию 1,2,3-триазолилзамещенного оксадиазолилфуроксана **8** (схема 2).

Схема 2



Потенциальная биологическая активность синтезированных соединений была оценена по программе PASS. Для соединений **3b** и **4b** была выявлена высокая анти-ВИЧ активность (91% и 93% соответственно), для соединений **3a,d**, **4c,e,f,g**, **5a** – высокое сосудорасширяющее действие (87-91%).

Список литературы

1. A.O. Finogenov, A.S. Kulikov, M.A. Epishina, I.V. Ovchinnikov, Yu.V. Nelyubina, N.N. Makhova. The first synthesis of furoxan and 1,3,4-oxadiazole ring ensembles // J. Heterocycl. Chem. 2012. № 49 (in press).



**Исследование методом функционала плотности (МФП) термически индуцированных межкольцевых гаптотропных перегруппировок (МГП) в циклопентадиенильных ионных комплексах рутения с нафталином**

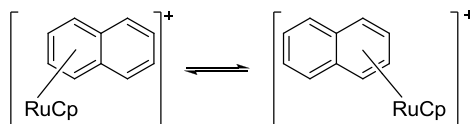
**Фетисов Е.О.**

*Студент*

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

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

Внутримолекулярные  $\eta^6, \eta^6$ -МГП в  $\pi$ -комплексах переходных металлов с полиароматическими углеводородами (ПАУ) в настоящее время интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Большинство квантовохимических исследований сфокусировано на изучении МГП в соответствующих комплексах триады хрома (Cr, Mo, W). Является удивительным тот факт, что в литературе практически не описаны вырожденные  $\eta^6, \eta^6$ -МГП в хорошо изученных устойчивых циклопентадиенильных катионных комплексах ПАУ триады железа (Fe, Ru, Os). Целью данной работы явилось теоретическое исследование МФП  $\eta^6, \eta^6$ -МГП в соответствующем комплексе рутения с нафталином. Это обусловлено тем, что лишь для Ru имеются качественные экспериментальные и теоретические данные для  $\eta^6, \eta^6$ -МГП в комплексах с родственными нафталину ПАУ (кораннулен, коронен, рубрен).



**Схема**

Расчёты проводились с помощью программы «ПРИРОДА», созданной Д.Н. Лайковым, с использованием функционала PBE и полноэлектронного базисного набора TZ2P. Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии были идентифицированы с помощью анализа гессианов. Пути реакций, соединяющие переходные состояния с минимумами, были найдены с использованием метода внутренней координаты реакции (IRC).

МГП была рассчитана для катиона  $C_8H_{10}RuCp^+$  в рамках солевой модели для сольватно-разделенных (РИП) и контактных (КИП) ионных пар, поскольку скорости большинства реакций с участием металлоорганических солей зависят от структуры последних в различных растворителях, отличающихся полярностью и сольватирующей способностью. Рассчитанный высокий энергетический барьер МГП (~40 ккал/моль) для РИП (ацетон) свидетельствует о том, что экспериментально в разумном диапазоне температур ( $\leq 200^\circ C$ ) её наблюдать практически невозможно. Однако  $\eta^6, \eta^6$ -МГП были обнаружены экспериментально для КИП (в  $CH_2Cl_2$ ) в комплексе кораннулена. Нами были проведены расчёты для РИП и КИП\* с различными анионами.

**Таблица.** Рассчитанные значения свободной энергии активации

Анион	РИП	* $CF_3SO_3^-$	* $SbF_6^-$	* $PF_6^-$	* $BF_4^-$
$\Delta G_{акт.}$ , ккал/моль	39.4	36.4	29.8	28.5	18.2

Из таблицы видно, что энергии активации для случаев КИП имеют существенно меньшие значения, чем для РИП. Это объясняется тем, что анион в КИП в ходе МГП образует мостиковую связь с металлом (например, M-F-PF<sub>5</sub>), что подтверждается рассчитанными длинами связей M-F и F-P. Такой контакт уменьшает энергию и гаптность переходных состояний и интермедиатов, образующихся в ходе перегруппировки. Степень влияния природы аниона на барьер реакции для КИП зависит не только от координирующей способности (ср.  $SbF_6^-$  и  $PF_6^-$ ), но и от размера аниона. В настоящее время мы проводим исследования МФП для  $\eta^6, \eta^6$ -МГП в комплексах металлов триады хрома (Cr, Mo, W) и железа (Fe, Ru, Os) с нафталином и его карбо- (антрацен) и гетероциклическими аналогами (хинолин, изохинолин, хинозалин и т.д.).

**Электрохимическая конверсия серасоединений нефти.**

**Хидиров Ш.Ш.**

*д.х.н., профессор ДГУ*

**Ахмедов М.А.**

*магистр 2 года обучения по профилю «Нефтехимия» ХФ ДГУ*

*Дагестанский Государственный Университет химический факультет*

*Махачкала, РД, Россия.*

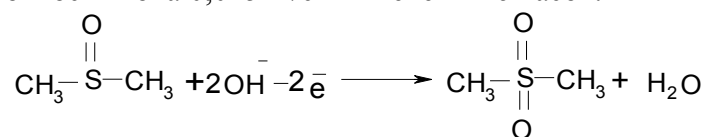
*E-mail: [muhamadahmedov@mail.ru](mailto:muhamadahmedov@mail.ru)*

Актуальной задачей является разработка универсального метода извлечения серасоединений из нефти, что позволит сократить выбросы в атмосферу оксидов серы, образующихся при сжигании нефтепродуктов. В мире ежегодно вместе с нефтепродуктами сжигается около  $4 \cdot 10^7$  т серы. В пересчете на продукты сгорания это составляет примерно  $8 \cdot 10^8$  т.  $\text{SO}_2$  или  $1,2 \cdot 10^8$  т.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и приводит к выпадению «кислотных дождей» и росту заболевания населения. Кроме того, серасоединения нефти, присутствующие в нефтепродуктах, резко ухудшают эксплуатационные качества топлив и масел, вызывают коррозию аппаратуры, и т.д. [1].

Разработана новая технология получения серасоединений нефти, позволяющая трансформировать диметилсульфоксид в диметилсульфон и метансульфокислоту. Диметилсульфоксид является основным концентратом извлекающийся из нефтепродуктов, получаемый окислением нефтяных сульфидов.

Техническое описание: Описываются способы электрохимического синтеза диметилсульфона и метансульфокислоты.

Технология получения диметилсульфона заключается в электролизе 0,4 – 1,0 М ДМСО диметилсульфоксида в присутствии фонового электролита. Электролиз проводился при плотности тока  $0,015 \text{ А/см}^2$  в течении 6 часов.



По окончании электролиза раствор упаривали и охлаждали. При остывании выпадают белые игольчатые кристаллы диметилсульфона, которые отделяются простым фильтрованием. Выход по току составляет 92% [2].

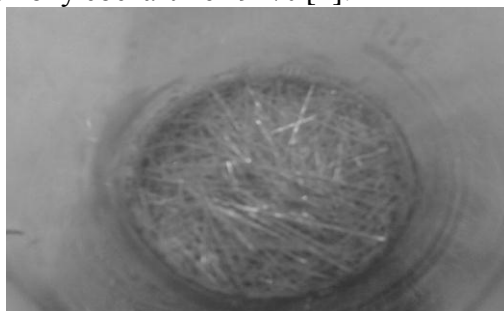


Рис. 1. Изображение кристаллов диметилсульфона.

Технология получения метансульфокислоты заключается в электролизе 1.0-4.0М водного раствора диметилсульфоксида при плотностях тока  $0.06-0.12 \text{ А/см}^2$ . Раствор отделяют от осадка и упаривают до получения расплывающийся на воздухе кристаллической массы, которая представляет собой метансульфокислоту. Выход продукта составляет до 92%. [3,4].

Конкретные преимущества:

1) Исключает токсичность использование дорогих реактивов, катализаторов, токсичных растворителей, а также сильных окислителей, таких как  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Синтез структурных аналогов таксола и элеутеробина, содержащих фрагмент

8-оксабицикло[3.2.1]октана.

Хлевин Дмитрий Андреевич

Аспирант 3-го года обучения

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

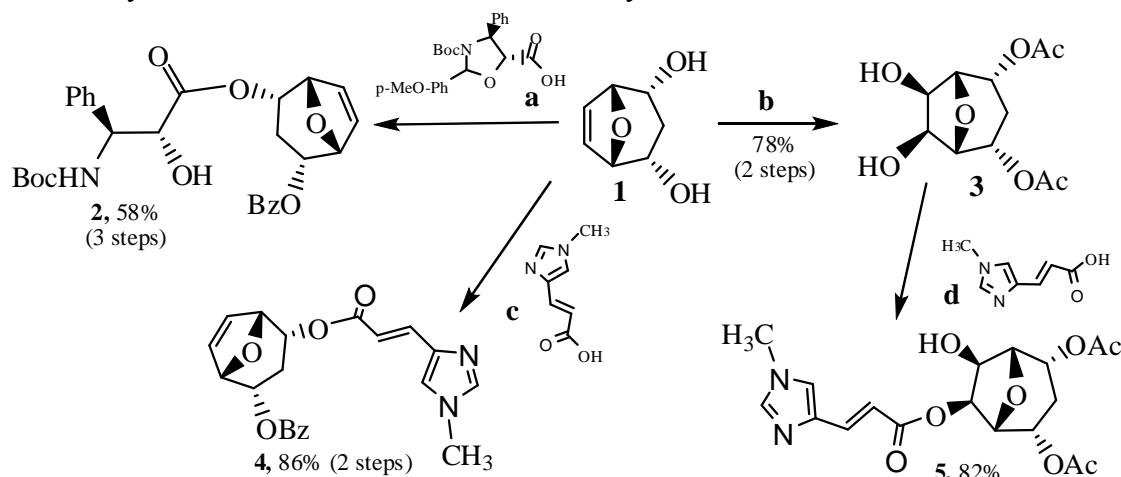
Химический факультет, Москва, Россия

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

Таксол (паклитаксел) и элеутеробин – природные терпены, проявляющие ярко-выраженную противоопухолевую активность. Предполагается, что оба соединения действуют по сходному механизму, нарушая митоз клетки при связывании с одним из сайтов белка тубулина [1, 2]. В настоящее время перспективным направлением поиска синтетически более доступных аналогов является упрощение структуры исходных соединений путем варьирования полициклических каркасных элементов (спейсеров).

Нами была предложена новая стратегия синтеза аналогов таксола и элеутеробина, с использованием в качестве спейсера производных 8-оксабицикло[3.2.1]октана. После проведенного молекулярного докинга в сайт связывания таксола (программный пакет SYBYL) в качестве ключевого соединения был выбран диол (1), получаемый из аддукта реакции Дильса-Альдера фурана и тетрахлорциклопропена [3]. Было показано, что ряд сложных эфиров диола (1) с производными фенилизосерина и N-метилурокановой кислоты имеют хорошее геометрическое соответствие с биомишенью.

При проведении этерификации с защищенным фенилизосерином было получено соединение (2) – структурный аналог паклитаксела. Для синтеза аналогов элеутеробина в молекулу 8-оксабицикло[3.2.1]октана в положения 2 и 6 был введен остаток N-метилурокановой кислоты, с получением соответственно эфиров (4) и (5). В настоящее время исследуется биологическая активность полученных соединений.



(a): 1. BzCl, Py, rt, 48 h; 2. DCC, DMAP, THF, rt, 48 h; 3. pTSA, MeOH, rt, 3 h; (b): 1. Ac<sub>2</sub>O, Py, rt, 36 h; 2. NMO, OsO<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O, rt, 60 h; (c): 1. BzCl, Py, rt, 48 h; 2. DCC, DMAP, THF, 40°C, 24 h; (d): DCC, DMAP, THF, 40°C, 36 h;

### Литература

1. Long, B.H., Carboni, J.M., Wasserman, A.J., Cornell, L.A., Casazza, A.M., Jensen, P.R Lindel, T., Fenical, W., Fairchild, C.R. Eleutherobin, a novel cytotoxic agent that induces tubulin polymerization, is similar to paclitaxel (Taxol®) // *Cancer Research*, 1998, Vol. 58, pp. 1111-1115.
2. Newman, D.J., Cragg, G.M. Advanced preclinical and clinical trials of natural products and related compounds From Marine Sources // *Curr. Med. Chem*, 2004, Vol. 11, p.1693.
3. Хлевин Д.А., Быстров В.Ю., Сосонюк С.Е., Проскурнина М.В., Зефиоров Н.С. Успехи в синтезе полигидроксипроизводных 8-оксабицикло[3.2.1]октана // *Башкирский химический журнал*, 2010, Т. 17, № 4, С. 148-149.

Синтез и свойства мезоионных имидазопиримидинов

Черник А.А.

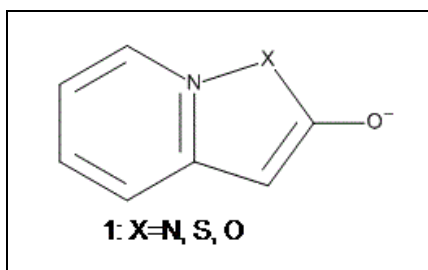
Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

alchernik@yandex.ru

Интересным подклассом весьма полярных органических соединений являются мезомерные бетаины, в которых положительный и отрицательный заряды находятся в пределах одной сопряженной  $\pi$ -системы, но не способны к взаимному погашению. Если сопряженную  $\pi$ -систему образует 5-членный гетероцикл, то такие соединения называют мезоионными.

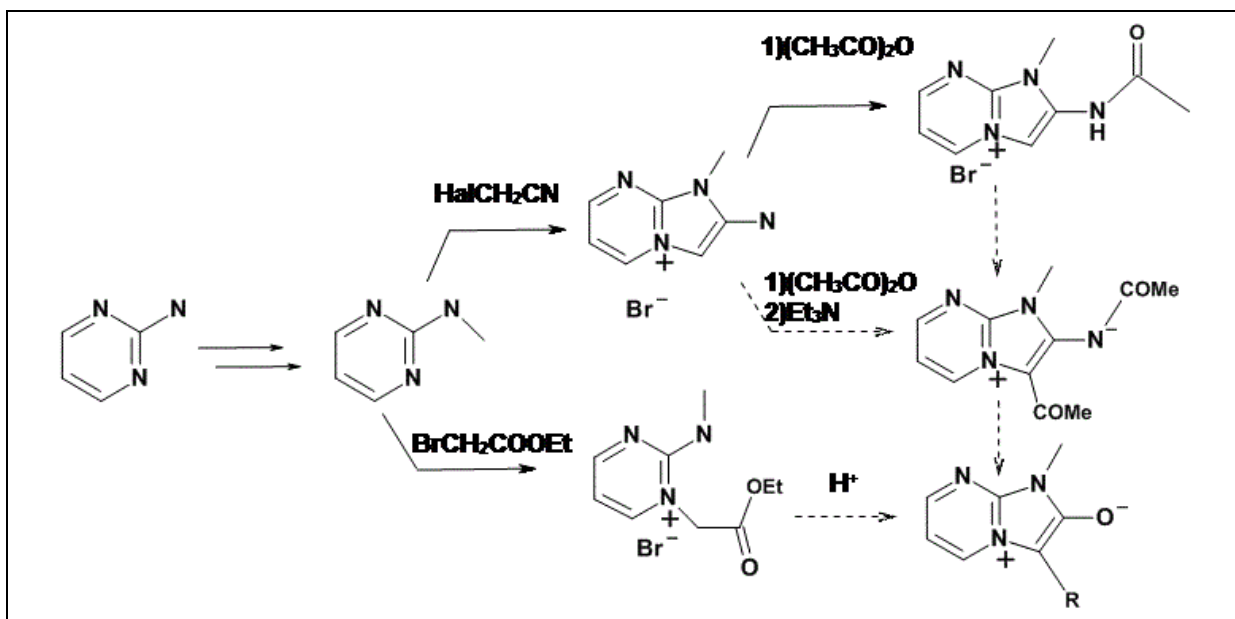
Мезоионные соединения (например, мюнхноны) нередко нестабильны и используются в качестве короткоживущих интермедиатов – реагентов для синтеза. В редких случаях стабильные представители этого класса (сидноны) применяют в качестве биологически активных веществ. Аномально высокий дипольный момент (до 10 Д) мезоионных молекул до недавнего времени не находил применения, и лишь в последние 3-5 лет появились работы, в которых жидкие мезоионные системы предложено использовать (по аналогии с ионными жидкостями) в качестве необычных ультраполярных сред для проведения реакций и использования в топливных элементах.



Молекула азолопиридина

Как было показано в последние годы в МГУ, существует особый класс крайне стабильных мезоионных систем ряда азолопиридина **1**. Эти соединения совмещают в себе такие особенности, как высокий дипольный момент ( $\sim 7$  Д), относительно высокую стабильность и простоту синтеза. Помимо этого, путем регулирования длины углеводородных радикалов в азольном цикле можно добиться снижения температуры плавления для целей использования данного подкласса в качестве жидкой реакционной среды.

В докладе рассмотрены стратегии синтеза мезоионных имидазопиримидинов из доступных реагентов пиримидинового ряда, представленные на Схеме. Структура полученных соединений была установлена с помощью метода ЯМР и РСА. Работа выполнена под руководством проф. Е.В. Бабаева.



Схема

Сульфаниланилиновые диеновые системы в реакции Дильса-Альдера – путь к сульфонамидным субстанциям

Шурпик Д. Н.<sup>1</sup>, Веремейчик Я. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Студент, <sup>2</sup>Инженер лаборатории химических методов анализа  
Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, факультет  
биоэкологии, Калининград, Россия

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

Сульфонамиды, хорошо известный класс фармацевтических препаратов [1,2], в стоящее время переживает своё второе рождение в связи с развитием новых этетических протоколов и новых методик фармакологических исследований. стоянно публикуются работы, в которых описываются синтезы и данные медико-ологических испытаний новых соединений с сульфамидным фрагментом – как авило, это вещества сложной молекулярной структуры, полученные многостадийными вращениями.

Нами был разработан новый синтетический подход к сульфамидным субстанциям, ой структуры [4] – реакциями тиониланилинов с норборненом, протекающих по ме Дильса-Альдера (рис. 1), с образованием тиазин-сульфинамидов (А), с следующим окислением их до соответствующих сульфонамидов (Б) – структура горых определялась на основании данных ИК спектроскопии и спектроскопии Р <sup>1</sup>Н. Показано, что в случае метазамещенных сульфаниланилинов образуется мерная смесь на основании данных ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии [3].

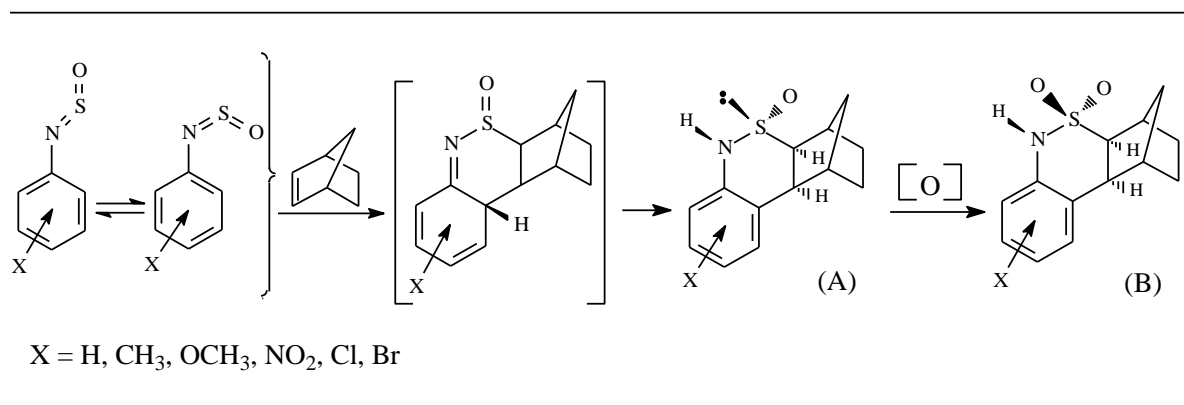


Рис. 1. Схема образования сульфинамидов (А) и сульфонамидов (Б)

В ИК спектрах всех соединений присутствовали полосы характеристических тебаний связей: S=O, N-H, SO<sub>2</sub> групп. Характер положения заместителей в бензольном тье определялся по КССВ протонов Ar-H. Стереохимия продуктов была установлена данным РСА. Показано, что присоединение диена к норборнену проходит со стороны ю-метиленового мостика.

Отдельную благодарность коллектив авторов выражает научному руководителю еменкову Виталию Владимировичу – д.х.н., профессору БФУ им. И.Канта.

**Литература**

1. Машковский М.Д., Лекарственные средства. 16-е изд. 2010. М. Новая волна. 1216 с.
2. Племенков В.В., Плужнов В.В., Катаев Е.Г. Ароматические тиониланилины в реакции диенового синтеза// Журнал Органической Химии, т.3.1967. № 2. С. 336-341.
3. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. М. Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 438 с.
4. Plemenkov V.V., Veremeychik Ya.V., Shurpik D.N., Litvinov I.A., Lodochnikova O.A., Krivolapov D.B. Thionilanes as Diene Structures in Diels-Alder Reactions// International Congress on Organic Chemistry. 18-25 Sept. 2011. Kazan. Russia. p.175.

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в ряду сопряженных енонов

Щекина М.П., Андреев К.А., Асташкин Д.И.

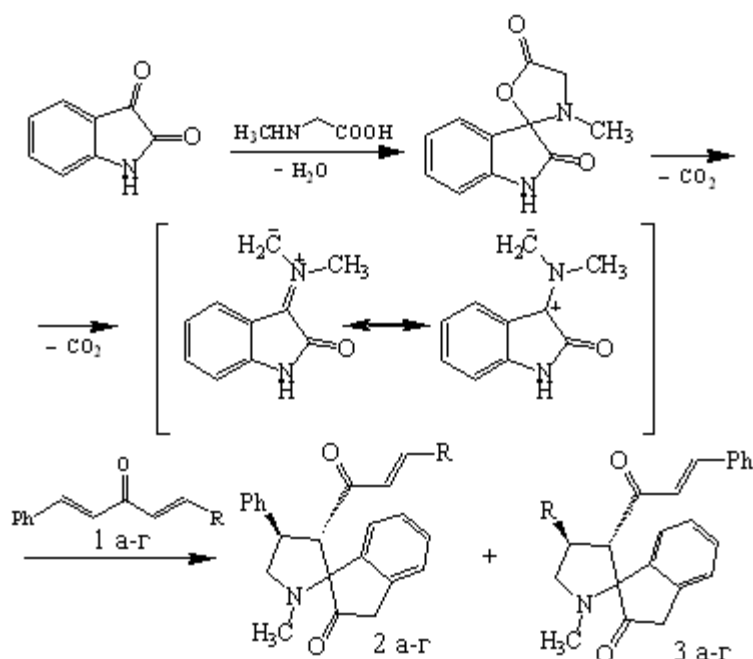
аспирантка, студент, студент

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Институт химии, 410012, Саратов, Россия, ул. Астраханская 83.

E-mail: sch.mary@mail.ru

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения является эффективным методом построения гетероциклических систем, в том числе, гидроазоловых рядов [1]. В качестве диполярофилов в данной реакции ранее были изучены кросс-сопряженные дифенилметилендиенацетоны [2]. Диеноны несимметричного строения ранее не изучались. Нами впервые осуществлены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения сопряженных диарилметилендиенацетонов 1 а-г, содержащих различные периферические заместители.

Реакция осуществлялась как трехкомпонентное взаимодействие эквимольных количеств насыщенного кетона, индолин-2,3-диона, N-метилглицина. Ирид азометина генерировался *in situ*:



1,2,3: R=3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), R=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), R= 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в), R= 4-(Me)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (г).

Вследствие альтернативной возможности взаимодействия диполя с диенами 1 а-г вероятно образование региоизомерных продуктов циклоприсоединения 2,3. Состав региоизомерных смесей и структура продуктов установлены на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC и NOE 1D спектроскопии. Показано, что спирооксоиндолпирролидины 2 а-г, 3 а-г образуются в соотношении 1:4; 1:3,5; 1:3; 1:1,5 соответственно с суммарным выходом до 78%. Методом разностной NOE спектроскопии установлена транс-ориентация β-водородных атомов пирролидинового кольца для обеих региоизомерных форм.

Таким образом, осуществлен регио- и стереоселективный синтез неизвестных ранее спирооксоиндолпирролидинов на основе несимметричных диарилметилендиенацетонов.

### Литература

1. Coldham I., Hufton R. // Chem.Rev. 2005, 105. p. 2765.
2. Boukamcha N., Gharbi R., Martin M.-T., Chiaroni A., Mighri Z., Khemiss F.A. // Tetrahedron. 1999, 55. p.449.

<sup>1</sup> Научный руководитель доцент, к.х.н. Аниськов А.А.

Синтез дигидропиримидин-2-тионов на основе β-аминокетонов

Щекина М.П., Аминова Т.С., Чувайкина С.В.

аспирантка, магистр, студентка

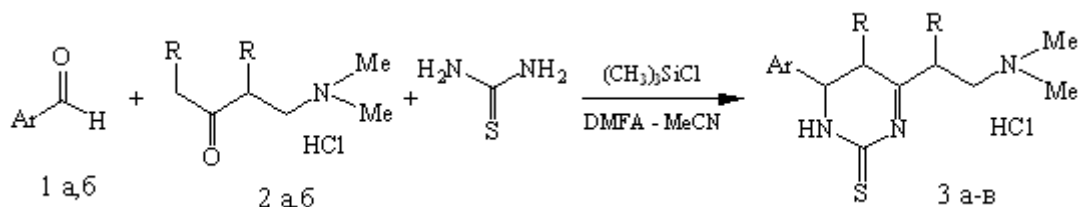
Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Институт химии, 410012, Саратов, Россия, ул. Астраханская 83.

E-mail: sch.mary@mail.ru

Гидропиримидиновый структурный фрагмент входит в состав ряда природных и синтетических биологически активных соединений, в том числе, регулирующих растительный морфогенез [1, 2], что обуславливает значительный интерес к их синтезу.

Удобным синтетическим подходом к гидропиримидин-2-тионам является реакция циклизации α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с тиокарбамидами [3].

Нами впервые для синтеза производных гидропиримидинового ряда в качестве карбонильной составляющей использованы кетоны Манниха ациклического и алициклического строения. Реакция проводилась в режиме трехкомпонентного взаимодействия в системе диметилформаид-ацетонитрил при комнатной температуре в присутствии триметилсилилхлорида. Реагенты вводились в эквимольном соотношении:



1: Ar=Ph (а), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б);

2: R=H (а), R+R=-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (б);

3: Ar=Ph, R=H (а), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=H (б), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R+R=-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (в).

Вероятно, в присутствии кислоты Льюиса ключевым интермедиатом является тиокарбамоилиминиевый катион, образующийся при взаимодействии альдегида и тиомочевины, последующая конденсация которого с β-аминокетоном приводит к образованию целевой дигидропиримидиновой системы. Гидропиримидинтионы 3а-в получены с выходами до 52%.

Состав и строение синтезированных соединений установлены с привлечением данных элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC спектроскопии.

Таким образом, нами показана возможность получения функционализированных дигидропиримидин- и гексагидрохиназолинтионов на основе β-аминокетонов в условиях апротонного кислотного катализа.

### Литература

1. Noritzina M.V., Klochkova I.N., Suslova T.A., Khorosheva T.M. // J. Huazhong Arg. Un. 2000, V.19, №3. p. 302-306.
2. Сазонов А.А., Французов А.А, Клочкова И.Н. // Вестник СГАУ. 2005, №2. С.24-26.
3. Сазонов А.А., Французов А.А, Клочкова И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2005, №3. С. 127-128.

<sup>1</sup> Научный руководитель профессор, д.х.н. Клочкова И.Н.



4-Гидрокси-5,5-диметил-1,3-диоксан как удобный ортогонально блокированный эквивалент 2,2-диметил-3-гидроксипропаналя

Ягафаров Нияз Закиевич, Валеев Руслан Фаридович, Мифтахов Мансур Сагарьярович

Магистрант 2 года обучения

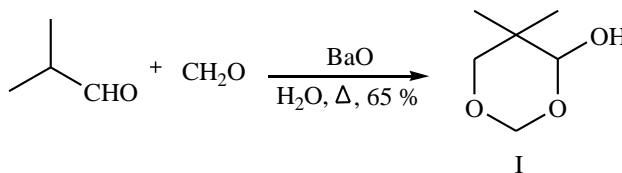
Баширский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: niyaz-yagafarov@yandex.ru

Содержащие в структуре гем-диметильную группу  $\alpha,\omega$ -функционализированные ациклические блоки представляют интерес в синтезе природных соединений поликетидного ряда (эпотилоны, акутифицин и др.) [1-3].

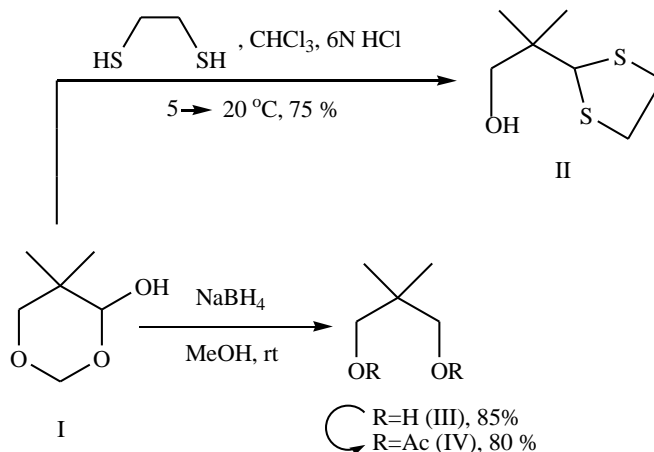
В данной работе мы описываем синтез нового «предорганизованного» для проведения последующих селективных трансформаций гем-диметилсодержащего блок синтона (I), полученного из легкодоступных исходных веществ. Изомаляновый альдегид и формальдегид реагируют в мягких условиях в водной среде при катализе  $Ba(OH)_2$  [4]. Циклический полуацеталь (I) представляет собой своеобразно защищенную формулабильного 2,2-диметил-3-гидроксипропаналя, возможность разнопланового использования которого представлена ниже.

Схема 1



Так, дегидратацией (I) этандитиолом получен ациклический блок (II). Гладко протекает реакция восстановления (I) боргидридом натрия с образованием симметричного диола (III), охарактеризованного также в виде диацетата (IV).

Схема 2



Таким образом, предложен простой и практичный метод синтеза лактола (I) - удобного в работе синтетического эквивалента 2,2-диметил-3-гидроксипропаналя показана возможность его трансформаций в различных реакциях.

Литература

1. Barchi J.J., Moore R.E., Patterson M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8193.
2. Feyen F., Cachoux F., Gertsch J., Wartmann M., Altmann K.-H. *Accounts of chemical research.* **2008**, *41*, 21.
3. Nicolau K.C., Vourloumis D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2014.
4. Nielsen A.T., Houlihan W.J., *The aldol condensation*, N.Y., **1968** (Organic reactions, v. 16).



**Подсекция «Радиохимия и радиоэкология»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.х.н., доцент Бадун Геннадий Александрович

**Секретарь:** к.х.н., доцент Чернышева Мария Григорьевна

**Жюри:** д.х.н., проф. Калмыков С.Н.(каф. радиохимии)

д.х.н., проф. Абрамов А.А. (каф. радиохимии)

к.х.н., с.н.с. Пресняков И.А. (каф. радиохимии)

к.х.н., н.с. Соболев А.В. (каф. радиохимии)

к.х.н. Алиев Р.А. (НИЯФ)

к.х.н., доц. Северин А.В. (каф. радиохимии)

д.х.н. Тананаев И.Г. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)

**Использование метода тритиевой авторадииографии для визуализации  
распределения гуминовых кислот в тканях растений**

*Аброськин Д.П.<sup>1</sup>, Кляйн О.И.<sup>2</sup>*

*Младший научный сотрудник, младший научный сотрудник*

*1 – Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, Москва, Россия*

*2 – Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН*

*Mr.Mantikor@rambler.ru<sup>1</sup>, klein\_olga@list.ru<sup>2</sup>*

Метод авторадииографии – один из самых старых методов отслеживания меченых соединений, успешно применяемый в биологических исследованиях до сих пор. В качестве радиоизотопа в биологии наиболее распространен тритий, однако тритиевая авторадииография обладает рядом проблем. Во-первых, в растворах тритированных соединений может происходить высвобождение трития в обменных положениях с образованием тритированной воды (НТО), что может исказить картину распределения исследуемого вещества. Во-вторых, низкая энергия распада трития часто приводит к необходимости использовать длительные времена экспозиции, что также может влиять на получаемые результаты. Особенно остро последняя проблема стоит для биологически активных высокомолекулярных соединений природного происхождения, характеризующихся незначительным поступлением в биологические объекты, следствием чего является увеличение времен экспозиции. При этом возможность использования авторадииографии при изучении распределения таких веществ на тканевом и клеточном уровне еще более затруднена вследствие обезвоживания материала при приготовлении препаратов для микрофотографирования. Целью работы была оценка возможности использования метода тритиевой авторадииографии для визуализации распределения гуминовых кислот (ГК) – высокомолекулярных биологически активных соединений природного происхождения – в органах и тканях растений.

Исследования проводили на примере ГК угля и растений пшеницы и огурцов. Введение трития в ГК и очистку получаемого препарата от трития в обменных положениях проводили согласно [1], получение микропрепаратов – согласно [2]. Для авторадииографии растений и микропрепаратов использовали пленку Retina XBM и ядерную эмульсию ВР-Э соответственно. В качестве контрольных использовали автографы растений, обработанных НТО.

Результаты показали принципиально разное распределение НТО и ГК в растениях, что указывает на эффективность удаления трития из обменных положений при получении препарата и отсутствие образования НТО при проведении экспериментов. Так, на автографах растений, поглощавших НТО, наблюдали примерно одинаковое почернение корней и побегов, при этом при движении вверх по побегу уровень сигнала постепенно снижался. ГК, напротив, преимущественно обнаруживались в корнях, а в побеги поступало их незначительное количество. При этом было установлена преимущественная аккумуляция ГК в апикальных частях корней и побегов. Автографы микропрепаратов позволили впервые получить прямые доказательства поступления ГК (или, по крайней мере, их фрагментов) в сосудистую систему растений и их транспорта из корней в побеги.

Таким образом, наши эксперименты показали перспективность использования тритиевой авторадииографии для получения новых данных о поступлении и распределении ГК в растениях как на макро, так и на микроуровнях.

**Литература**

1. Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Kulikova N.A., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. A new technique for tritium labeling of humic substances. 2010. *Radiochim. Acta*, 98:161-166.

2. Воронин Н.С. Руководство к лабораторным занятиям по анатомии и морфологии растений. Москва, Просвещение, 1981, 160с.

**Радиационно-эпидемиологическая экспертиза территории Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и мониторинг плотности потока радона**

Агаева А.В.кызы

Радиоактивность и сопутствующие ей излучения существовали на Земле задолго до зарождения жизни. Естественный радиационный фон – неотъемлемый фактор внешней среды, создаваемый космическим излучением, радиоактивностью почвы, воды, воздуха, растений, животных, словом, всего, что нас окружает, а также за счет техногенных и медицинских источников.

На территории г. Москвы МосНПО «Радон» создана сеть радиационно-экологического мониторинга: определяется содержание некоторых естественных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды. Исследования по содержанию глобальных и чернобыльских выпадений в окружающей среде г. Москвы велись Институтом Биофизики Минздрава СССР и продолжают вестись ФМБЦ им. А.И. Бурназяна. С 1998 на территории России, в том числе в г. Москве, введен радиационно-гигиенический паспорт, в который заносят измеренные значения удельной активности, объемной активности радионуклидов, содержащихся в природной среде г.Москвы. Это важная информация, позволяющая выявить закономерности поведения радионуклидов в региональных масштабах, однако, следуя рекомендациям НКДАР ООН (Научный Комитет ООН по Действию Атомной Радиации), требуется постоянное уточнение базисного уровня естественного фона, выявление факторов, влияющих на его изменение. Для этого необходимы исследования в локальном масштабе с учетом местных особенностей.

В данной работе проведены следующие радиационно-эпидемиологические обследования:

1. Вся территория химического факультета подвергнута сплошному «прослушиванию» или пешеходной «гамма-съёмке» переносным радиометром-дозиметром СРП-68-01 с целью выявления и локализации возможных радиационных аномалий. В 300 контрольных точках проведено определение мощности эквивалентной дозы (МЭД) прибором МКС-АТ-1117М.

2. Проведен анализ 240 проб грунтов на определение в них удельной активности естественных радионуклидов  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и техногенного цезия-137.

Определение удельной активности радионуклидов проводили методом  $\gamma$ -спектрометрии на спектрометре фирмы «Ortec® DSPEC jr 2,0™». На основании полученных данных рассчитаны эффективные активности смеси естественных радионуклидов, которые не превышают нормативные значения. Удельная активность техногенного цезия-137 не превышает референтных значений.

3. Проведено определение плотности потока радона-222 (ППР) на поверхности земли обследуемой территории. В нескольких точках выявлены аномальные значения ППР. В этих точках проводится мониторинг по значениям ППР в зависимости от сезонного изменения температуры в окружающей среде, влажности воздуха и выпадения осадков.

Определение ППР проводили на приборе «Камера 01» определяя радон по дочерним  $\beta^-$ -излучателям. Сорбция радона проводилась в накопительных колонках с активированным углем.

**Экстракционное выделение Nb и Ta из продуктов ядерных реакций при облучении мишеней  $^{243}\text{Am}$**

**Альбин Юрий Валерианович**

*сотрудник*

*Лаборатория Ядерных Реакций им. Г.Н. Флерова,*

*Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, 141980, Россия*

*E-mail: albin@jinr.ru*

Одной из главных сложностей, возникающих при изучении химических свойств трансактинидных элементов, является их отделение от радиоизотопов трансурановых элементов, являющихся источником фоновых событий спонтанного деления [1]. Для проведения эксперимента по выделению и изучению свойств долгоживущего радионуклида  $^{268}\text{Db}$ , конечного продукта распада нового 115 элемента, была разработана методика [2], в которой отделенные на газонаполненном сепараторе ядра  $^{268}\text{Db}$  вбивались в медную фольгу сборника, расположенного на выходе сепарирующего магнита. Задачами данного исследования являлись разработка методики выделения Db из сборника ядер отдачи и проведение тестового облучения мишени из  $^{243}\text{Am}$  ионами  $^{48}\text{Ca}$ .

В настоящей работе исследована твердофазная экстракция (UTEVA resin, Eichrom) ультрамалых количеств ионов Nb и Ta (легких гомологов Db в 5-й группе) в зависимости от концентрации HCl, HNO<sub>3</sub> и HF и их отделение от материала сборника и актинидов методом экстракционной хроматографии.

Облучение мишени в виде вращающегося диска из тонкой (2 мкм) титановой фольги общей площадью 32 см<sup>2</sup> с нанесенным на нее  $^{243}\text{Am}$  (99,9%) в виде оксида толщиной 0,5 мг см<sup>-2</sup> (по  $^{243}\text{Am}$ ) ионами  $^{48}\text{Ca}$  с энергией 247 МэВ было проведено на ускорителе У-400 (ЛЯР ОИЯИ). Время облучения составило 24 ч. Суммарное число ионов  $^{48}\text{Ca}$  на мишени за время облучения составило  $1,877 \cdot 10^{17}$ . Ядра отдачи – продукты ядерных реакций, вылетающие из мишени – вбивались в медную фольгу сборника, расположенного на выходе магнита газонаполненного сепаратора. Медный сборник транспортировали в радиохимическую лабораторию, где проводили его радиохимическую переработку, используя результаты исследований полученных в настоящей работе.

С учетом предварительной сепарации фактор разделения элементов 5 группы и актинидов оценен  $\geq 1 \cdot 10^8$ . В результате уровень «фона» по сравнению с экспериментами 2004 и 2005 г. снижен в  $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$  раз.

Автор выражает свою признательность к.х.н. Аксенову Н.В. за всестороннюю помощь при проведении исследования, а также к.х.н. Божикову Г.А. за помощь в получении радионуклидов. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-12058-офи-м-2011).

### **Литература**

1. Dmitriev S.N., Oganessian Yu.Ts., Utyonkov V.K. et al. // *Mendeleev Communications*, 2005, 1, 1.
2. Аксенов Н. В., Божиков Г. А., Альбин Ю. В., Сабельников А. В., Лебедев В. Я., Дмитриев С. Н. // *Радиохимия*. 2012, в печати.

**Исследование методом мессбауэровской спектроскопии влияния газовой атмосферы на электронное состояние и распределение добавок олова относительно поверхности кристаллитов в титанатах со структурой ильменита**

**Асташкин Руслан Александрович**

*Аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: rusoverdose@gmail.com*

Ранее методом мессбауэровской спектроскопии была доказана возможность стабилизации примесных ионов  $^{119}\text{Sn}^{2+}$  на поверхности кристаллитов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и других оксидов со структурой корунда отжигом образцов в  $\text{H}_2$ . Это позволило использовать спектры  $^{119}\text{Sn}$  для исследования химических процессов, проходящих на поверхности. Для выяснения влияния элементного состава границы раздела фаз на характеристики изучаемого процесса, представляет интерес стабилизация ионов Sn на поверхности сложных оксидов. Для этой цели были выбраны оксиды со структурой ильменита  $\text{MTiO}_3$ , родственной корунду. До начала наших исследований в литературе были описаны спектры ионов  $^{119}\text{Sn}$  в единственном соединении такого типа –  $\text{MgTiO}_3$ . Было установлено, что отжиг в  $\text{H}_2$  действительно привел к стабилизации  $\text{Sn}^{2+}$  на поверхности кристаллитов. Кроме того, в спектре была обнаружена компонента с изомерным сдвигом  $\delta = 1,6$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\Delta = 0,35$  мм/с, не наблюдавшаяся в случае простых оксидов. Указанное значение  $\delta$  является промежуточным между типичными значениями изомерного сдвига для ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  в окружении анионов кислорода ( $\delta \sim 0$  и 3 мм/с соответственно) и формально отвечает иону « $\text{Sn}^{3+}$ ». Однако, определить состав катионного окружения « $\text{Sn}^{3+}$ » оказалось невозможным. Для выяснения этого вопроса нами были исследованы спектры  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{NiTiO}_3$  ( $T_N = 23$  К) - соединения, содержащего магнитно-активные катионы никеля. Локализации катионов « $\text{Sn}^{3+}$ » в позициях замещения  $\text{Ti}^{4+}$ , должна была бы приводить к их спиновой поляризации и, соответственно, к сверхтонкому расщеплению спектра. Однако, экспериментально было установлено, что спектр « $\text{Sn}^{3+}$ » остался нерасщепленным даже при  $T = 4,2$  К ( $T \gg T_N$ ). Отсутствие магнитной сверхтонкой структуры могло быть объяснено либо локализацией « $\text{Sn}^{3+}$ » в слое  $\text{Ni}^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ), либо входением « $\text{Sn}^{3+}$ » в состав немагнитных образований. По этой причине нами были исследованы спектры  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{MnTiO}_3$  – антиферромагнитном соединении ( $T_N = 65$  К), в котором ионы олова обладают магнитно-активным окружением как в позиции замещения  $\text{Ti}^{4+}$ , так и  $\text{Mn}^{2+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ). Показано, что в данном случае отжиг в  $\text{H}_2$  также приводит к появлению в спектре  $^{119}\text{Sn}$  квадрупольного дублета ( $\Delta = 1,16$  мм/с) с промежуточным значением изомерного сдвига ( $\delta = 1,77$  мм/с). Однако, эта компонента также не претерпела магнитного расщепления при 4,2 К. В докладе обсуждаются возможные причины отсутствия спиновой поляризации олова в образцах  $\text{MnTiO}_3$  с привлечением данных, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Применение ультразвука в обращении с отработавшими ионообменными смолами**

***Балашевская Юлия Владимировна***

*Аспирантка*

*Севастопольский национальный университет атомной энергии и промышленности,*

*Институт ядерно-химических технологий, Севастополь, Украина*

*E-mail: ginger352@yandex.ru*

Широкое применение ионообменных процессов в атомной технологии, с одной стороны, приводит к повышению качества очистки сред по сравнению с адсорбционной очисткой, с другой – к образованию трудно перерабатываемых, так называемых «проблематичных» радиоактивных отходов в виде отработавших ионообменных смол (ИОС).

На сегодняшний день имеется несколько вариантов обращения с радиоактивными ионообменными смолами, среди которых выделяется дезактивация как наиболее простой, надежный и эффективный способ. Дезактивация отработавших ИОС предполагает отмывку материала специально подобранными реагентами для перевода радионуклидов из зерен в раствор с получением конечного нерадиоактивного продукта, пригодного для размещения на промышленных свалках. Большой вклад в развитие технологии сделан авторами работ [1, 2].

Для совершенствования метода предлагается повысить эффективность процесса отмывки ИОС путем применения ультразвука высокой интенсивности (порядка  $1 \text{ кВт/см}^2$ ).

Ультразвуковая дезактивация (УЗД) позволяет существенно сократить продолжительность процесса отмывки смол; более полно перевести радионуклиды в дезактивирующий раствор; использовать менее концентрированные отмывочные растворы; надежно удерживать извлеченные из смол радионуклиды в водной фазе, а также высвободить в нее биологически связанные радионуклиды.

Автором был проведен ряд экспериментов с применением отработавших ИОС исследовательского реактора ИР-100 (г. Севастополь) и Южноукраинской атомной электростанции, суть которых заключалась в исследовании дезактивирующих свойств нескольких составов. В результате было определено, что, во-первых, ультразвук оказывает несомненный положительный эффект на отмывку смол от радионуклидов, и, во-вторых, существуют режимы обработки проб, при которых возможно полное извлечение радионуклидов из ИОС [3, 4].

Проведенное исследование показало, что предлагаемый способ проведения дезактивации является перспективным для утилизации отработавших ионообменных смол и после доработки может занять достойное место среди современных технологий обращения с радиоактивными отходами.

### **Литература**

1. Корчагин Ю.П., Арефьев Е.К., Корчагин Е.Ю. Совершенствование технологии обращения с отработавшими радиоактивными ионообменными смолами АЭС // Теплоэнергетика. 2010, №7.
2. Корчагин Ю.П. Глубокая дезактивация ионообменных смол // Барьер безопасности. 2005, №3 – 4
3. Балашевская Ю.В., Герлига В.А., Терещенко Л.И. Извлечение радиоактивного цезия из отработавших ионообменных смол // Сборник научных трудов Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. 2011, №4.
4. Балашевская Ю.В., Герлига В.А., Власенко Н.И., Бакулин О.Ю. Дезактивация отработанных ионообменных смол в ультразвуковом поле // Ядерная и радиационная безопасность. 2011, №3.

**Твердофазный синтез  $\beta$ -  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$**

**Бельдеубаев Асхат Жумаханович**

Студент

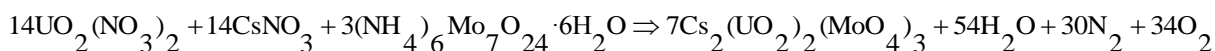
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [ashat\\_beldeubaev@mail.ru](mailto:ashat_beldeubaev@mail.ru)

Повсеместное распространение урана в природе объясняется его химическими и физико-химическими свойствами, в особенности поливалентностью, химической активностью, сравнительно высокой растворимостью в воде большинства его шестивалентных соединений, а также относительно высоким содержанием в земной коре. Эти же свойства урана приводят к его рассеиванию. Синтез урановых минералов представляет особый интерес для подбора условий наиболее эффективного извлечения урана из урановых руд [1], а также для исследования миграционного поведения урана в местах хранения отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов.

Результатом исследования служит уранилмолибдат цезия, пробы которого синтезировали методом высокотемпературной реакции:



в твердой фазе, в двух вариантах. Для первого образца навески безводных нитратов уранила, цезия и молибдата аммония готовили спеканием. Соли брали в стехиометрических отношениях. Второй образец получали растворением данных солей в небольшом количестве воды и дальнейшим нагреванием в печи. Отжиг проб проходил в одинаковых условиях (Рис.1). Следует отметить, что первую пробу получали по заранее известной методике [2].

Полученные фазы представляли собой твердые кристаллы желтого цвета. Их дальнейшее исследование методами рентгенофазового анализа (РФА) и применением растровой электронной микроскопии с рентгено-спектральным микроанализом (РСМА) показало присутствие смеси соединений. По данным РСМА соотношение «цезий-уран-молибден» на различных участках пробы варьируется от 2:2,6:3 до 2:2,8:3,5 (в искомом веществе соотношение равно 2:2:3), что означает присутствие нескольких фаз. В то же время по анализу дифрактограммы, полученной с применением РФА, можно с уверенностью сказать о присутствии  $\beta$ -формы уранилмолибдата цезия.

Синтез  $\beta$ -уранилмолибдата цезия успешно проведен. Также получены дополнительные фазы, которые анализируются. Сравнение проб не выявило значительных расхождений в результатах.

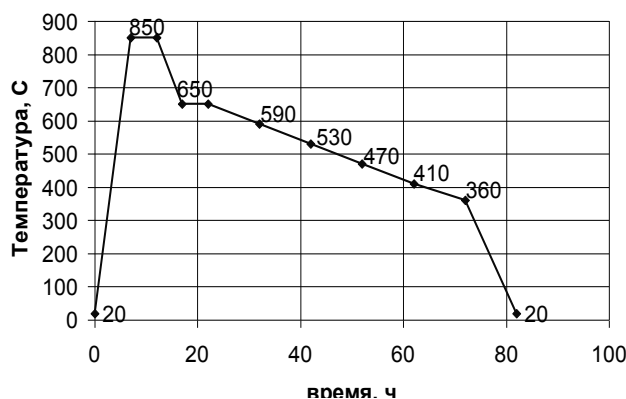


Рис.1 Температурная схема синтеза

### Литература

1. Польшкин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных минералов // Москва «Недра». Изд. 2.с.387-419
2. Назарчук Е.В. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Фазовые превращения и высокотемпературная кристаллохимия полиморфных модификаций  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$  // Радиохим. Т.46. 2004.№5с.405-407

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Экстракция Am(III) каликсаренами в полярном растворителе.**

***Бородин Дмитрий Юрьевич***

*студент*

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

*E-mail: aonegin@list.ru*

Идея изучить химически модифицированные каликсарены в качестве селективных лигандов для выделения различных компонентов радиоактивных отходов возникла в конце 90-х гг. Проведенные к настоящему времени исследования выявили перспективность этих соединений для эффективной и селективной экстракции актинидов и лантанидов из сильноокислых и солевых растворов.

В работе использовался тетрапентиловый эфир п-(дифенилфосфорилацетида) каликс[4]арена, он является каликс[4]реном, модифицированным по верхнему ободу четырьмя карбамоилметилфосфиноксидными функциональными группами (англ. аббревиатура CMPO).

Проведены эксперименты по определению коэффициента распределения  $^{243}\text{Am(III)}$  из 3М азотной кислоты раствором каликсарена ( $c = 10^{-3}$  М) в смеси нитробензола, хлороформа и метилизобутилкетона. Также определены коэффициенты распределения  $^{243}\text{Am(III)}$  при экстракции из раствора с постоянной концентрацией нитрат иона и в присутствии соли европия разной концентрации (от  $10^{-2}$  моль/л до  $10^{-5}$  моль/л).

Для проведения  $\gamma$ -спектрального анализа использовали гамма-спектрометр рентгеновского и гамма-излучения.



**Сорбционное концентрирование радионуклидов с использованием наноалмазов  
детонационного синтеза**

*Бучатская Ю.П.*

*Студент*

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

*julia.buchatskaya@gmail.com*

Очистка сточных и грунтовых вод в местах переработки отработанного ядерного топлива - одна из острых экологических проблем современности. Для ее решения в последнее время все больше внимания уделяется перспективным углеродным наноматериалам, таким как углеродные нанотрубки, наноалмазы и оксид графена, ввиду их уникальных свойств, таких как высокоразвитая поверхность, низкий удельный вес, химическая и радиационная устойчивость.

Наноалмазы (НА), получаемые детонационным синтезом взрывчатых веществ (например, тринитротолуола и гексогена) с отрицательным кислородным балансом, перспективный углеродный наноматериал, обладающий рядом уникальных свойств, простотой и дешевизной производства. Первоначальные частицы размером около 5 нм обладают сферической формой и высокоразвитой поверхностью (250-300 м<sup>2</sup>/г и более). В результате превращения взрывчатых материалов помимо углеродного конденсата образуются газообразные продукты (аммиак, углеводороды, водород, вода, оксиды углерода и др.), часть которых сорбируется поверхностью наноалмазов и при дальнейшей жидкофазной или газофазной очистке окисляется с образованием кислородсодержащих групп на поверхности, которые обуславливают катионообменные свойства наноалмазов как сорбентов.

Целью данной работы является установление закономерностей сорбции радионуклидов на детонационных наноалмазах в зависимости от модификации поверхности.

В ходе проведенных экспериментов были использованы наноалмазы различного типа – обработанные водородом, озоном, кислородом и с различными пришивками (глицин, имино-группа, гидроксильная группа). Для характеристики НА были исследованы их ИК-спектры, значения  $\zeta$ -потенциала поверхности при различных рН суспензии и размер частиц. Для определения оптимального времени проведения сорбционных экспериментов была получена зависимость процента сорбции от времени, которая показала, что подвижное равновесие в системе устанавливается в течение первого часа взаимодействия. Полученные зависимости величины сорбции катионов актинидов от значений рН имеют типичный S-образный характер. Для ионов U(VI), Th(IV), Am(III), Eu(III) и Pu(IV) сорбция количественна, даже в области значений рН 1-3. Для Tc(VII) высокого значения сорбции удалось достичь только в области сильно кислых рН 0-1, когда поверхность протонирована, т.к. в растворе он присутствует в виде перетехнетат иона TcO<sup>4-</sup>. Для немодифицированных наноалмазов получена изотерма сорбции U(VI).

Различные способы очистки и модифицирование наноалмазов влияет на состав и количество поверхностных групп, что в свою очередь влияет на сорбционные свойства. В случае с положительным катионом U(VI) немодифицированные наноалмазы показали более высокое значение сорбции при одних и тех же значениях рН. Однако в случае отрицательного иона Tc(VII) количественного значения сорбции удалось достичь только для простых НА и для НА с пришитым глицином и гидроксильной группой.

**Экстракция америция, плутония и нептуния каликсаренами**

**Васильев Александр Николаевич**

*аспирант*

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

*экономический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: Stavrogin.aleksandr@yandex.ru*

Нам представляется, что широко изучаемые в последние годы каликсарены, характеризующиеся наличием гидрофобной ароматической полости, легкостью функционализации "верхнего" и "нижнего" ободов молекулы и возможностью иммобилизации макроцикла в определенной конформации, являются идеальной структурой для создания на их основе эффективных и селективных полидентатных ионофоров на *f*-элементы.

В качестве основных «тестовых» элементов предлагаются плутоний, нептуний и америций.

Определены коэффициенты распределения Am (III), Pu (V), Pu (IV) и Np (V) при экстракции из нитратных, пикратных, сульфатных водных растворов различной концентрации растворами каликс[4]аренов в 1,2-дихлорэтаноле.

Эффективность экстракции Am<sup>3+</sup> определяется структурой каликсарена; диалкилфосфиноксидные каликсарены с заместителями в верхнем ободе демонстрируют более высокие коэффициенты распределения Am<sup>3+</sup>, чем их замещённые по нижнему ободу аналоги или соответствующий моноаналог.

Для каликс[4]арена, модифицированного по верхнему ободу четырьмя СМРО-функциями через адамантильные мостики ввиду отсутствия заместителей на нижнем ободе наблюдаются достаточно низкие по сравнению с другими каликсаренами коэффициенты распределения актинидов.

Коэффициенты экстракции плутония (IV) существенно выше, чем для ионов PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>, которые устойчивы только в слабокислых растворах. Эффективности извлечения плутония (V) и нептуния (V) при экстракции из азотнокислых растворов близки и примерно в пять раз ниже, чем америция.

Изучена экстрагирующая способность 2-адамантил-2-сульфанилэтановой кислоты, которая обеспечивает высокие коэффициенты распределения актинидов при ее концентрации, сравнимой с концентрацией каликсарена

Выявлено, что диалкилфосфиноксидные каликсарены могут эффективно извлекать одновременно Am, Pu, Np из растворов ВАО.

**Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах зондовых атомов  $^{119}\text{Sn}$  в манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$**

**Глазкова Я.С.**

Студентка 4 курса

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

*janglaz@bk.ru*

Двойной манганит  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  относится к перовскитоподобным оксидам, содержащим в октаэдрической подрешетке разновалентные катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Интерес к подобным оксидам связан с проявляемым ими эффектом колоссального магнетосопротивления (*CMR*), мультиферроэлектрическими свойствами, а также разнообразием типов магнитного упорядочения [1]. Для рассматриваемого манганита предполагается стабилизация несоразмерных волн зарядовой (*CDW*) и спиновой (*SDW*) плотностей [2].

В данной работе впервые для исследования магнитных взаимодействий в  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  используется мессбауэровская спектроскопия на ядрах зондовых атомов  $^{119}\text{Sn}$ , введенных в микроколичествах в структуру изучаемого оксида. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости образца  $\text{CaMn}_{6.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$  не выявило заметных изменений по сравнению с  $\chi(T)$  для недопированного оловом манганита. Мессбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$ , измеренные в парамагнитной области температур ( $T > T_N$ ), свидетельствуют о стабилизации зондовых катионов олова  $\text{Sn}^{4+}$  в симметричном кислородном окружении. Спектры, измеренные при  $T \ll T_N$ , имеют широкую магнитную структуру, свидетельствующую о непрерывном распределении на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  сверхтонких магнитных полей  $H_{\text{Sn}}$ , индуцируемых катионами марганца. Этот результат не согласуется с ранее полученными нами данными для манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ , имеющего коллинеарную магнитную структуру, для которого наблюдались дискретные значения сверхтонких полей  $H_{\text{Sn}}$  [3]. Предполагается, что широкое распределение сверхтонких полей  $H_{\text{Sn}}$  для  $\text{CaMn}_{6.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$  связано с его модулированной магнитной структурой [2].

Для обработки и анализа магнитной сверхтонкой структуры спектров  $^{119}\text{Sn}$  использовалось фурье-преобразование полей  $H_{\text{Sn}}(qx)$ , где  $q$  – волновой вектор *SDW*,  $x$  – координаты магнитных атомов марганца. Анализ в рамках данной модели спектров, изменённых в широком диапазоне температур ( $4.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ), позволил определить амплитуды фурье-гармоник  $H_{\text{Sn}}(qx)$ , а также построить температурную зависимость величины среднего поля  $\langle H_{\text{Sn}}(T) \rangle$ , которая описывается параметрической зависимостью  $D(1 - T/T_N)^\beta$  с коэффициентами  $D = 65(2) \text{ кЭ}$ ,  $T_N = 80(2) \text{ К}$ ,  $\beta = 0.42(3)$ . Анализ полученных результатов проводился в сопоставлении с данными нейтронографических исследований магнитной структуры недопированного оловом манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  [2].

### Литература

1. А.Н. Васильев, О.С. Волкова. Новые функциональные материалы  $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . // Вестник РФФИ. 2008. V. 59. P. 29.
2. W. Slawinski et al. Modulation of atomic positions in  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $x \leq 0.1$ ). // Acta Cryst. 2009. V. 65. P. 535.
3. I.A. Presniakov et al. Magnetic exchange interactions and supertransferred hyperfine fields at  $^{119}\text{Sn}$  probe atoms in  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . // Phys. Rev. B. 2012. V. 85, P. 024406.

**СОРБЦИЯ Am(III) И Eu(III) НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОСФЕР ОКСИДА ТИТАНА (TiO<sub>2</sub>)**

**Грачева Н.Н.**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия  
E-mail:nadigra42@gmail.com*

В результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и испытаний ядерного оружия в окружающую среду поступают трансурановые элементы. Для определения факторов, влияющих на миграционное поведение радионуклидов в окружающей среде, необходимо исследовать сорбционное поведение ионов актинидов на поверхности вмещающих пород и коллоидных частиц, присутствующих в растворе. В данной работе исследовалась сорбция на поверхности диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), который существует в виде трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита. Все они встречаются в природе в виде минералов.

Целью работы является исследование сорбционного поведения Am(III) и Eu(III) на различных образцах TiO<sub>2</sub> и агрегативной устойчивости этой коллоидной системы. На данном этапе работы были поставлены следующие задачи: получение изотерм сорбции и значений предельной величины сорбции Am(III) для различных образцов диоксида титана, исследование влияния концентрации радионуклида на сорбцию и ζ-потенциал суспензии.

В работе исследовали два образца TiO<sub>2</sub>, которые были получены гидролизом алкоголята титана. Один из образцов был подвергнут гидротермальной обработке при температуре 170°C в течении 1 часа, что привело к изменению кристаллического состава и пористости образца. В работе исследовалась кинетика сорбции Am(III) на поверхности TiO<sub>2</sub> и зависимость сорбции Am(III) от pH. Было показано, что при высокой степени насыщения поверхности в сорбции участвуют поры. Зависимость сорбции Am(III) от pH на образце TiO<sub>2</sub>, подвергнутом гидротермальной обработке, сдвинута в область более высоких pH раствора. Это может быть связано с изменением кристалличности образца.

Были получены изотермы сорбции Am(III) на TiO<sub>2</sub> при pH 4,0 и 4,5 при различных концентрациях Am, которые были описаны с помощью уравнений Ленгмюра. В результате этого были рассчитаны значения предельной величины сорбции для обоих исследуемых образцов диоксида титана. Близкие значения предельной величины сорбции для различных образцов говорят о малом изменении сорбционных свойств поверхности в результате гидротермальной обработки микросфер TiO<sub>2</sub>.

Для определения возможных путей миграции радионуклидов в окружающей среде важно исследовать их влияние на устойчивость коллоидных суспензий минеральных частиц, на которых происходит их сорбция. Для этого мы проводили измерения ζ-потенциала частиц диоксида титана до и после обработки. В результате было установлено, что при сорбции Eu(III) на поверхности TiO<sub>2</sub> выше 10<sup>-2</sup> моль/г ζ-потенциал частиц увеличивается, что приводит к увеличению агрегативной устойчивости исследуемой коллоидной суспензии.

**Кристаллическая структура комплексов актинидов(VI) с 2-метоксибензойной, 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновой, 2,2'-дипиридин-6,6'-дикарбоновой кислотами**  
**Губанов Евгений Владимирович**

*Студент*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*

*E-mail: endeleev071@rambler.ru*

Синтезированы в виде монокристаллов соединения:  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{UO}_2(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**),  $[\text{AnO}_2((2,6\text{-CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(3,5\text{-COO})_2)_2]$  (**II**: An = U, **III**: An = Np) и  $[\text{NpO}_2((2,2'\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2(6,6'\text{-COO})_2)_2]$  (**IV**), проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II) при температуре 100 К.

Координационный полиэдр (КП) атома урана в соединении (**I**) представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду, в апикальных позициях которой находятся атомы кислорода «ильной» группировки, а в экваториальной плоскости окружение из шести атомов кислорода трех карбоксильных групп 2-метоксибензоат анионов. Особенностью структуры (**I**) является существенное влияние молекул воды, образующих водородные связи с атомами кислорода метокси-групп, на пространственную ориентацию лигандов в комплексном анионе  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]^-$ .

Соединения (**II**) и (**III**) являются изоструктурными. КП атома An соединений (**II**) и (**III**) представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в апикальной позиции которой, как и в случае соединения (**I**), находятся атомы кислорода «ильной» группировки, а их экваториальная плоскость представлена пятью атомами кислорода четырех карбоксильных групп 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилат-анионов. В соединениях (**II**) и (**III**) атом An координирует одновременно по два атома кислорода только одной из четырех карбоксильных групп экваториального окружения. При переходе от U к Np наблюдается изотропное сокращение всех расстояний An-O вследствие актинидного сжатия. Примечательно, что оба 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилат-аниона однократно депротонированы и находятся в цвиттер-ионной форме. За счет мостиковой функции дикарбоксилат-анионов образуются электронейтральные цепочки, которые объединяются Н-связями в трехмерный каркас.

У атома Np в соединении (**IV**) необычная координация с экваториальным координационным числом 5+1. Атом Np координирует два атома N и два атома O двух карбоксильных групп одного ацидолиганда и один атом O другого ацидолиганда, выполняющий роль «мостика» в димере, имеющем симметрию  $C_2$ . За счет мостиковых атомов O КП атомов Np объединены в пары с общим экваториальным ребром. Дополнительный атом O, принадлежащий той же карбоксильной группе, что и мостиковый атом, имеет расстояние Np-O 3.132(5) Å, однако анализ с помощью программного комплекса TOPOS [1] показывает, что соответствующая связь в структуре присутствует. При учете этой связи КП атома Np следует описывать как сильно искаженную гексагональную бипирамиду.

### **Литература**

1. Blatov, V.A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS // IUCr CompComm Newsletter. 2006, p. 4–38.

**Зависимость смыва  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  с поверхности асфальта от относительной влажности воздуха\***

**Гусаров А.С.**

*Инженер*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», Обнинск, Россия*

*E-mail: Gysarow@mail.ru*

В связи с возможностью применения радиологического оружия (так называемых «грязных бомб») в результате террористических актов актуальным является изучение поведения жидкого аэрозоля радионуклидов в городской среде. Приоритетными радионуклидами (РН) для изучения являются  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{60}\text{Co}$ . Одним из самых распространенных поверхностей в городских условиях является асфальт. Несмотря на более быструю природную дезактивации асфальта по сравнению с нетронутыми территориями, через 10 лет после катастрофы на Чернобыльской АЭС на поверхности асфальта г. Новозыбков оставалась около 10% выпавшего  $^{137}\text{Cs}$  [1]. Поведение РН на поверхности асфальта в период до одного месяца после загрязнения может существенно зависеть от относительной влажности воздуха (ОВВ). Целью настоящей работы являлось изучение смыва с поверхности асфальта жидкого аэрозоля  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  (аналога  $^{90}\text{Sr}$ ) модельной дождевой водой в зависимости от времени взаимодействия и ОВВ, а также изучение влияние дождя на глубину проникновения РН.

На поверхность образцов асфальта размером 30x30 мм с помощью интрахеального аэрозолера наносили 25 мкл раствора РН и образцы инкубировали при 30% или 87% ОВВ и температуре 20 °С. Через 1 и 28 суток образцы дождевали модельной водой с интенсивностью 20 мм/час в течение 30 мин. Содержание РН в стоке и в отшлифованных по методике [2] слоях асфальта определяли с помощью автоматического  $\gamma$ -спектрометра WIZARD 1480. Эксперименты проводили в двукратной повторности. Процент смыва РН в зависимости от ОВВ и времени контакта аэрозоля представлен в Таблице.

Радионуклид	30% ОВВ		87% ОВВ	
	1 сутки	28 суток	1 сутки	28 суток
$^{137}\text{Cs}$	43,6±8,7	33,2±1,1	21,9±8,2	12,1±5,3
$^{60}\text{Co}$	40,5±8,7	36,9±11,5	17,9±9,7	3,3±1,9
$^{85}\text{Sr}$	79,8±8,4	75,9±8,8	60,2±1,8	38,5±21,6

Из таблицы видно, что смыв с поверхности асфальта мало зависит от времени и вида РН для ОВВ 30% и существенно уменьшается (особенно для  $^{60}\text{Co}$ ) для ОВВ 87%. Дождевание не влияет на глубину проникновения РН в асфальт, которое и без дождевания не превышает 0.5 мм за 28 суток взаимодействия [3].

Автор выражает признательность научному руководителю к.с.-х.н. Попову В.Е. за помощь в подготовке тезисов.

**Литература:**

1. Экологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС и их преодоление: двадцатилетний опыт // МАГАТЭ. Вена. 2008, с. 31-32.
2. Gusarov A., Il'icheva N., Konoplev A., Lee S.D., Maslova K., Popov V., Stepina I. Fate and transport of radiocesium in urban building materials // Radioprotection. 2011, №46(6). p. 265-269.
3. Gusarov A.S., Maslova K.M., Stepina I.A., Popov V.E. Comprehensive study of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ , and  $^{60}\text{Co}$  in asphalt. // International Conference: "Chernobyl: lessons learned from international cooperation on mitigation of the consequences of the accident", Russia, Moscow-Obninsk, 23-25 November 2011. Proceedings of reports. Obninsk, 2011, p. 150-152.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант №4007р).

**Вычисление химических и спектроскопических свойств 120 элемента**

**Демидов Ю. А.**

*аспирант*

*Петербургский институт ядерной физики, отделение нейтронных исследований,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: iurii.demidov@gmail.com*

В последние годы синтезированы все долгоживущие элементы 7-го периода таблицы Д. И. Менделеева [3, 4]. Существенные времена жизни делают возможным изучение химических свойств этих элементов. Так методом термохромотографии на поверхности золота успешно идентифицирован 112 элемент [2]. При разработке экспериментов по идентификации 120-го элемента важно иметь предварительные теоретические расчёты его свойств.

Для вычисления свойств 120-го элемента использован обобщенный релятивистский псевдопотенциал [5]. В атомных и молекулярных расчётах методом DFT с функционалами b3lyp, pbe0 и b88p86 оптимизирован базис. Вычислены первый и второй потенциалы ионизации и энергии диссоциации молекул E120H, E120F и E120Au.

Численные расчёты выполнены с помощью квантово-химического пакета программ NWChem [1].

Сделано сравнение спектроскопических свойств с гомологом 120-го элемента – барием, для которого известны некоторые экспериментальные данные.

Вычисления выполнены на суперкомпьютере “Ломоносов”.

Автор выражает благодарность Титову А.В. и Зайцевскому А.В.

**Литература**

1. M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations //Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1477-1489.
2. R. Eichler, N. V. Aksenov, A. V. Belozerov, G. A. Bozhikov, V. I. Chepigin, S. N. Dmitriev, R. Dressler, H. W. Gaggeler, V. A. Gorshkov, F. Haenssler, M. G. Itkis, A. Laube, V. Ya. Lebedev, O. N. Malyshev, Yu. Ts. Oganessian, et al. Chemical characterization of element 112 // Nature, 2007, Vol.447, N7140, P.72-75.
3. Y. T. Oganessian Heavy element research at FLNR (Dubna) // Eur. Phys. J. A. 2009. V.42. P. 361 - 367.
4. Y. T. Oganessian, F. S. Abdullin, P. D. Bailey, D. E. Benker, M. E. Bennett, S. N. Dmitriev, J. G. Ezold, J. H. Hamilton, R. A. Henderson, M. G. Itkis, et al. Synthesis of a New Element with Atomic Number Z=117 // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P.142502 - 142506.
5. e-print: <http://arxiv.org/abs/1202.3527> (Relativistic coupled cluster calculations of spectroscopic and chemical properties for element 120).

**Использование ионообменных смол DOWEX 1x4 и DOWEX 1x8  
для разделения  $^{241}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$**

**Вероника Драбова, Яна Стришовска**

*Аспирант, аспирант*

*Университет им. Я.А. Коменского, Факультет естественных наук, Братислава,  
Словакия*

*E-mail: drabova@fns.uniba.sk*

Разделение трехвалентных америция и кюрия является одной из важнейших проблем в области ядерной энергетики в течение долгого времени. Эти два элемента обладают чрезвычайно близкими химическими и физическими свойствами и близкими энергиями альфа излучения – 5,486 и 5,442 МэВ для  $^{241}\text{Am}$  и 5,805 МэВ для  $^{244}\text{Cm}$ . Жидкостно-сцинтилляционная спектроскопия не позволяет разделить такие близкие энергии в спектре.

Ранее была опубликована методика разделения кюрия и америция [1]. В данной работе эта методика была модифицирована. В отличие от описанной работы, в качестве ионообменной смолы был использован DOWEX. Для элюирования использовали смесь  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:9). В работе исследовалось влияние концентрации азотной кислоты на элюирование америция. Источник для альфа-спектроскопии был приготовлен с помощью микроосаждения с хлоридом неодима ( $\text{NdCl}_3$ ).

В соответствии со схемой разделения (Рис. 1) осуществлялось разделение  $^{241}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$ , содержащихся в образцах сравнения NPL (The National Physical Laboratory).

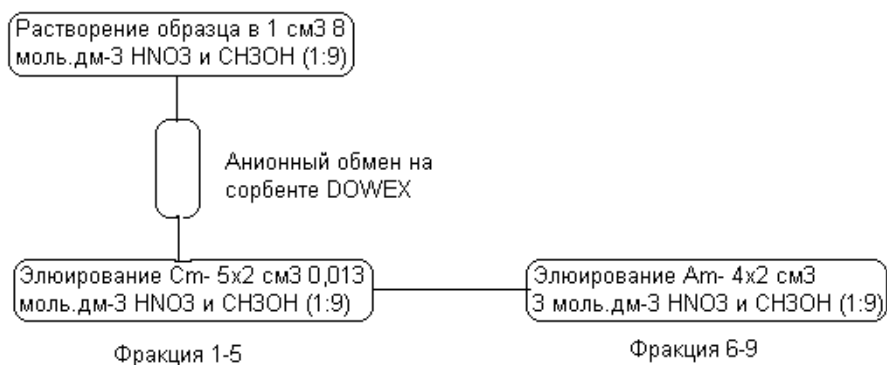


Рис. 1. Схема разделения Am(III) и Cm(III) на сорбенте DOWEX.

Основываясь на испытании модифицированного метода и полученных результатов, мы пришли к выводу, что возможно разделить америций и кюрия методом ионно-обменной хроматографии с использованием в качестве элюента азотную кислоту и метанол. Однако важно отметить, что при использовании DOWEX элюирование кюрия отличается от немодифицированной методики.

### Литература

1. Osaka, M.; Koyama, S-I.; Mitsugashira, T. Analysis of curium in mixed fuel irradiated in the experimental fast reactor JOYO for the evaluation of its transmutation behavior // J. Nucl. Sci. Techn., 2004, 41, 9, p. 907-914.



**Синтез и изучение биоповедения терапевтических препаратов на основе противораковых гуманизированных рекомбинантных мини-антител с альфа-эмиттерами**

*Бочагин Ф.С., Дубинкин Д.О., Шатров А.В.*

*сотрудник, сотрудник, к.х.н, сотрудник*

*НИИ «Курчатовский институт», Институт молекулярной физики, Москва, Россия*

*E-mail: dmitoak@mail.ru*

Работа посвящена изучению процессов комплексообразования биоконъюгатов гуманизированных рекомбинантных мини-антител, специфичных к антигену

раковых клеток HER-2/neu и бифункциональных хелантов производных ДТРА и ДОТА с альфа-эмиттерами Bi-213 и Bi-212, автоматизации процесса мечения и формирования кондиционной физико-химической и медико-биологической формы препарата и исследованию поведения синтезированных радиоконъюгатов в биологических средах.

В рамках исследования разработан способ получения проб высокой чистоты по химическим и радионуклидным примесям, содержащих короткоживущие альфа-излучатели. Полученные образцы анализировались методами атомно-эмиссионной спектрографии с индуктивно-связанной плазмой и гамма-спектрометрии. Выход целевого радионуклида в образцах варьировался в диапазоне 30-90 % от материнского радионуклида в зависимости от объёма и кислотности элюента, содержание металлических примесей не превышало 12,5 мкг (10 мкг/МБк), радионуклидная чистота более  $10^{-4}$  % (содержание радионуклидных примесей менее предела обнаружения).

Разработана методика мечения антител, основанная на конъюгировании изотопов Bi в смеси 0,3 М HCl, 0,1 М  $H_3Cit$  с антителами (0,5 мг) в буфере 0,02 М MES, 0,15 М NaCl в объёме реакционной смеси 0,85 мл при pH 7 и времени инкубирования 15 мин. Необходимо значение pH достигалось добавлением к реакционной смеси насыщенного раствора  $Na_2CO_3$ .

Проведены исследования по определению выхода мечения и радиохимической чистоты продукта. По результатам проведённых работ радиохимический выход мечения антител достигал 33 % с коррекцией на распад. Определено влияние на выход мечения кислотности элюата с  $^{212,213}Bi$ , объёма, pH и солевого состава реакционной смеси.

Ведутся работы по созданию установки для проведения процессов мечения и формирования кондиционной для введения в организм физико-химической и медико-биологической формы препарата в автоматизированном режиме.

Проведены первичные работы по исследованию аффинности олигомерных гибридных конструкций в экспериментах *in vitro* с биологическим материалом опухолей, несущих комплекс антигенов HER-2/neu, и *in vivo* с модельными животными (бестимусные мыши), несущими указанную экспериментальную опухоль.

Оценка и обобщение результатов исследований указывают на 20-ти кратное превышение накопления радиоконъюгатов в имплантированной животным опухолевой ткани по сравнению со здоровой тканью той же локализации.

Получение принципиально новых отечественных нанобиопрепаратов на основе альфа-эмиттеров, позволяющих реализовать адресную селективную доставку к облучаемой ткани и обладающих многофункциональным механизмом воздействия на опухоль, позволит более эффективно проводить радионуклидную терапию ряда социально-значимых онкологических заболеваний.

Определение физико-химических форм нахождения U(VI) в растворах, содержащих фторид-ионы, методом лазерной флуоресценции с временным разрешением

Енина Д.А.<sup>1</sup>, Будылин Г.С.<sup>2</sup>, Шишин Е.А.<sup>2</sup>, Петров В.Г.<sup>1</sup>

Студент, аспирант, к.ф.-м.н., к.х.н.

<sup>1</sup> - Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

В настоящее время топливо на основе делящегося изотопа урана-235 является наиболее используемым в ядерной энергетике, развитие которой наблюдается во всем мире. В связи с этим, добыча урана занимает значительное место в мировой экономике. Существует несколько различных способов извлечения урана из недр: шахтный, карьерный, кучное и подземное выщелачивание. Последний способ является наиболее прогрессивным и экологичным. Он заключается в закачивании кислоты малой концентрации непосредственно в пласт, с целью растворить содержащийся в нем уран. При этом структура вмещающих пород претерпевает незначительные изменения, а воздействие на окружающую среду оказывается минимальным. На поверхность откачивается раствор, в котором уран может находиться в различных физико-химических формах. При отладке технологического процесса необходимо контролировать содержание и формы нахождения урана в откачиваемом растворе. Наиболее подходящим для этих целей является метод лазерной флуоресценции с временным разрешением.

Целью данной работы является определение фотофизических параметров фторидных комплексов U(VI) в зависимости от числа лигандов. Для каждого комплекса/соединения урана набор таких параметров является характеристическим, что позволяет проводить качественный и количественный анализ смеси комплексов в растворе.

В качестве модельных образцов использовались растворы с концентрацией урана  $1 \cdot 10^{-4}$  М, ионной силой 0,1 М, значением  $pH = 3$  и концентрацией фторид-иона, варьирующейся в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,1 М. Спектры флуоресценции с временным разрешением были получены на лазерном флуориметре с использованием четвертой гармоники ИАГ:Nd лазера (266 нм) в качестве источника возбуждения. На рисунке 1 представлены типичные спектры флуоресценции шестивалентного урана в растворах с различной исходной концентрацией фторид-иона. В результате работы было обнаружено увеличение выхода флуоресценции при увеличении количества лигандов во фторидных комплексах U(VI) и смещение пиков флуоресценции в более длинноволновую часть спектра (см. рис. 1). На основании математической обработки полученных данных были определены фотофизические параметры фторидных комплексов шестивалентного урана.

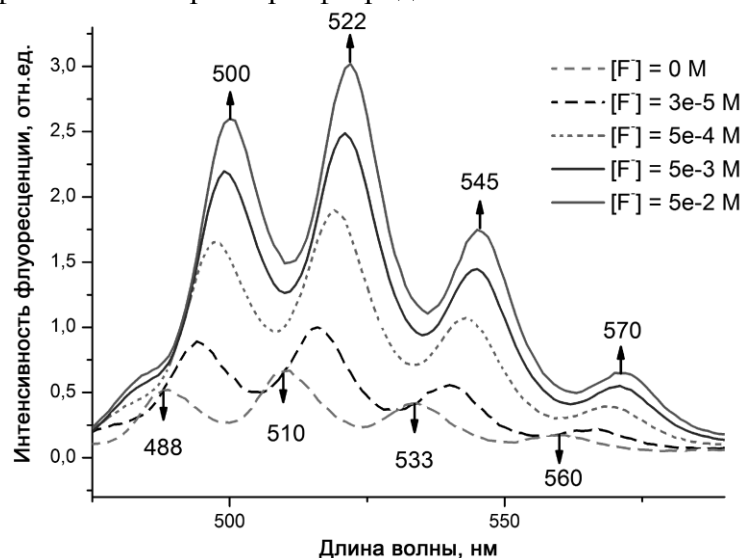


Рис. 1. Спектры флуоресценции U(VI) в растворах с различным содержанием фторидов.

**Приготовление тонких слоев берклия методом электроосаждения**

**Задорин А.А., Петров В.Г.**

*Студент, к.х.н.*

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

В природе встречаются 83 химических элемента, самый тяжелый из которых уран ( $Z = 92$ ). Химические элементы с атомными номерами больше 92 можно получить только искусственным способом, причем ядра новых элементов тяжелее 100-го — только на ускорителях путем бомбардировки мишени тяжелыми ионами. Так, для получения нового изотопа элемента с  $Z = 117$  предложен синтез изотопа-290 путем бомбардировки  $^{248}\text{Вк}$  ядрами  $^{42}\text{Са}$ .

Ввиду высокой радиоактивности и ограниченной доступности соединений берклия приготовление мишени  $^{248}\text{Вк}$  необходимо смоделировать на менее опасных и более доступных веществах. Химическим и электрохимическим аналогом берклия является церий [1, 2].

Целью данной работы является разработка методик приготовления тонких слоев берклия и редкоземельных элементов (церия) с плотностью более  $1 \text{ мг/см}^2$  на тонкой подложке методом электроосаждения металлов из растворов.

В случае электролиза водного раствора нитрата церия не наблюдается осажденного гидроксида церия (III). Однако при проведении электроосаждения из ацетатного буферного раствора масса осадка увеличивается. Подобное поведение может быть объяснено комплексообразованием ионами трехвалентного церия, предотвращением их гидролиза в объеме раствора и осаждением гидроксида церия в прикатодном слое. Установлен рабочий диапазон плотностей тока для проведения электролиза из буферных растворов ( $> 1 \text{ А/см}^2$ ).

Также предложены пути получения мишени  $^{248}\text{Вк}$  с плотностью более  $1 \text{ мг/см}^2$  на тонкой подложке методом электроосаждения из водных растворов.

### **Литература**

1. Fuger J. And Oetting F.L. The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds. P.2. // The actinide aqueous ions (Ed. by V.Medvedev, M.H.Rand, E.F.Westrum Jr and F.L.Oetting). Vienna: IAEA. 1976. P. 50-53.
2. Morss L.R. Standard potentials in aqueous solution (Ed. A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan). New York: Marcel Dekker. 1985. Ch.20. P. 587-629.

**Синтез наночастиц оксида Fe(III), их диагностика и взаимодействие с различными радионуклидами в водной среде**

**Козлов Максим Игоревич**

*студент первого курса*

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

*E-mail: Maximilian27@mail.ru*

Актуальной проблемой ядерной энергетики является долговременное захоронение радиоактивных отходов, при котором важно предотвращение их попадания в окружающую среду. Также важно не допустить распространение радионуклидов уже попавших в окружающую среду.

В связи с этим важно изучить взаимодействие радионуклидов с оксидными рудами, в частности, поскольку они являются одними из самых распространённых в окружающей среде. Особенно важен при рассмотрении этой проблемы гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так как это одна из наиболее устойчивых форм железа (III), на его долю приходится около 90% мирового запаса железа. Также возможно его образование в местах захоронения радиоактивных отходов вследствие коррозии стальных контейнеров.

Ранее было показано, что плутоний способен сорбироваться на частицах гематита и в такой форме мигрировать на дальние расстояния [2]. Так же установлено, что в результате взаимодействия с поверхностью плутоний меняет свою степень окисления, что влияет на подвижность плутония [3]. Однако механизм восстановления до конца не установлен.

Целью данной работы является установление механизма взаимодействия радионуклидов с оксидами железа (III), включая исследование наноразмерных эффектов и окислительно-восстановительных характеристик в свете безопасного захоронения радиоактивных отходов и реабилитации зараженных территорий.

В ходе работы были синтезированы два образца гематита. Образцы были синтезированы методом направленного гидролиза хлоридов и нитратов железа (III). Варьируя соотношение хлорид:нитрат возможно получение частиц различных размеров [1]. С помощью данного метода в работе были синтезированы два образца размеров 200 нм и 20 нм. Синтезированные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Свободная удельная поверхность образцов определялась по адсорбции азота при 77 К с использованием уравнения БЭТ.

#### Литература

1. Kandori K., Sakai J., Ishikawa T. Definite effects of chloride ions on the formation of spherical hematite particles in a forced hydrolysis reaction. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 3293-3299.
2. Novikov A.P., Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R.C., Horreard F., Merkulov A., Clark S.B., Tkachev V.V., Myasoedov B.F. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. // Science, 2006, Vol. 314, 638-641.
3. Powell B.A., Field R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M. Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> Adsorption and Reduction by Synthetic Hematite and Goethite. // Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 2107-2114.

**Электрохимическое восстановление Mo(VI) на ртутном электроде в растворах  
HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>  
Кравченко Н. Г.**

*аспирант*

*ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия  
[kravchenko0708@gmail.com](mailto:kravchenko0708@gmail.com)*

Планируемый в ближайшие 20 лет перевод ядерной энергетики России на новые типы реакторов, включая реакторы на быстрых нейтронах, требует пересмотра многих аспектов технологии переработки отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов. Молибден, изотопы которого образуются в процессе выгорания топлива с выходами до 5-10 кг·т<sup>-1</sup> U в реакторах ВВЭР и РБН, является одним из продуктов деления, создающих ряд проблем в процессах растворения ОЯТ, осветления растворов и 1-го экстракционного цикла выделения урана и плутония. Эти проблемы связаны с хорошо известной склонностью осколочного молибдена образовывать осадки переменного состава, в особенности, при упаривании высокоактивного рафината, которые, в свою очередь, определяются химическим состоянием молибдена в растворах азотной кислоты. Настоящая работа имела своей целью определение возможных химических форм молибдена(VI) в растворах HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> с использованием полярографических методов.

В растворах хлорной HClO<sub>4</sub> кислоты Mo(VI), как было обнаружено, восстанавливается на статическом ртутном электроде (СРКЭ) согласно схеме Mo(VI) → Mo(V) → Mo(IV) → Mo(III) при соответствующих потенциалах полувольт от E<sub>1/2</sub>(VI)/(V) -0.154 В до -0.328 В / Ag/AgCl, E<sub>1/2</sub>(V)/(IV) от -0.359 В до -0.492 В / Ag/AgCl и E<sub>1/2</sub>(IV)/(III) от -0.681 В до -0.791 В / Ag/AgCl. E<sub>1/2</sub>(VI)/(V) сдвигается в отрицательную сторону при уменьшении концентрации кислоты и увеличении концентрации молибдена в электролите. E<sub>1/2</sub>(V)/(IV) и E<sub>1/2</sub>(IV)/(III) не зависят от концентрации молибдена и незначительно уменьшаются при увеличении кислотности электролита. В растворах азотной кислоты наблюдается только процесс восстановления Mo(VI)/(V) при E<sub>1/2</sub>(VI)/(V) от -0.223 В до 0.317 В / Ag/AgCl, параметры которого меняются точно так же, как и в случае с хлорной кислотой при изменении состава раствора электролита.

Рассмотрение электрохимического восстановления Mo(VI) на СРКЭ в растворах HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> показало, что MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> является первичным продуктом электродных реакций, происходящих в обоих электролитах. Дальнейшим электрохимическим реакциям, приводящим к образованию Mo(IV) и Mo(III), препятствуют химические реакции окисления MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> с HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> с образованием HMoO<sub>3</sub><sup>+</sup>, а также образованием электрохимически стабильных димерных форм Mo(V) – Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Электрохимические параметры восстановления Mo(VI)/V определяются частичной концентрацией HMoO<sub>3</sub><sup>+</sup> в электролите. Сравнение констант скоростей протекающих химических реакций показало, что окисление Mo(V)/VI в изучаемых электролитах протекает быстрее, чем образование конденсированных форм Mo(V). Таким образом, электродная реакция Mo(VI)/(V) усложняется автокаталитическим восстановлением аниона в фоновом электролите электрогенерированными частицами Mo(V). Поэтому зависимость предельного тока от восстановления Mo(VI)/(V) отклоняется от линейности и удовлетворяет уравнению I<sub>пред.</sub> = A + B\*[Mo(VI)]<sup>1/2</sup> как в растворах HClO<sub>4</sub>, так и в HNO<sub>3</sub>. Скорость окисления Mo(V) была оценена в 6-7 раз больше в растворах HNO<sub>3</sub>, чем в растворах HClO<sub>4</sub>. Также в данной работе было рассмотрено влияние равновесия димеризации катионов Mo(VI) в кислых растворах и влияние кинетики химических и электродных процессов на параметры электрохимических реакций.

**Исследование теплоемкости молибдата уранила состава  $UO_2MoO_4$  в области от 300 до 619 К**

***Лелет Максим Иванович***

*Аспирант*

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

*E-mail: maxlelet@gmail.com*

Молибдаты уранила состава  $UO_2MoO_4 \cdot nH_2O$  ( $n = 0 \div 4$ ) принадлежат к обширному классу неорганических кислородных соединений урана, которые могут образовываться как в природе в виде минералов, так и в ходе различных технологических процессов при переработке уранового сырья.

Объект исследования – соединение  $UO_2MoO_4$ , было изучено методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов и его структура описана в [1]. Ранее в [2] были представлены результаты измерения теплоемкости кристаллического молибдата уранила состава  $UO_2MoO_4$  в интервале температур  $6 \div 301$ К. Учитывая достаточно высокую вероятность образования этого соединения в ходе эксплуатации тепловыделяющих элементов атомных реакторов и при переработке отработанного ядерного топлива, измерена теплоемкость этого соединения в более высокотемпературной области  $300 \div 619.4$ К. В докладе предложен статистико-термодинамический метод расчета теплоемкости в приближении самосогласованного поля с использованием определения характеристических температур методом Монте-Карло.

Проведенное исследование показало, что в интервале температур  $7 \div 619.4$ К зависимость  $C_p(UO_2MoO_4, \text{к}) = f(T)$  может быть аппроксимирована одним аналитическим выражением, учитывающем разбиение структуры на фрагменты, дающие квазинезависимые вклады в теплоемкость соединения.

### **Литература**

1. Серезкин В.Н., Трунов В.К., Макаревич Л.Г. Уточненная кристаллическая структура молибдата уранила // Кристаллография. 1980. Т.25. Вып.4. С. 858-860.
2. Suleimanov E.V., Golubev A.V., Alekseev E.V., Geiger C.A., Depmeier W., Krivovichev V.G. A calorimetric and thermodynamic investigation of uranyl molybdate  $UO_2MoO_4$  // J. Chem. Thermodynamics. 2010. 42. p. 873–878

**Влияние pH раствора на адсорбцию меченного тритием сывороточного альбумина человека на оксиде графена**

**Лобашов Андрей Юрьевич**

*студент*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. Россия. Москва*

*E-mail: lobashov-andrei@mail.ru*

С помощью сцинтилляционной спектрометрии трития изучено влияние pH буферного раствора (заряда белка) на механизм адсорбции сывороточного альбумина человека на оксиде графена (ОГ). Сорбционный эксперимент проводили в соляном фосфатном и в соляном цитратно-фосфатном буфере (ионная сила 0,16 М) при pH=7,2 (отрицательно заряженная глобула) и pH=2,8 (положительно заряженная глобула), в диапазоне начальных концентраций от 0,1 до 10 мг/мл. Использовали меченный тритием сывороточный альбумин человека, радиоактивную метку в который была введена с помощью метода термической активации трития и полученный препарат очищен с помощью диализа и эксклюзионной хроматографии [1].

К навеске ОГ 4-5 мг добавляли растворы [<sup>3</sup>H]альбумина в соответствующем буфере (удельная радиоактивность раствора 37 кБк/мл, объем 0,6 мл). Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке («Град-28-35», 110 Вт) в течение 2 часов, температуру раствора поддерживали 25±3°C. После этого суспензию выдерживали в термостате при 22±1°C в течение 2 суток, центрифугировали в течение 2 часов, отбирали раствор над осадком и дополнительно пропускали через фильтр с размером пор 0,2 мкм. Равновесную радиоактивность раствора определяли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta1215 (Финляндия). Количество адсорбированного соединения определяли по изменению удельной радиоактивности раствора. В результате были получены изотермы, которые описывали уравнениями, аналогичными уравнениям Лэнгмюра и Генри. Параметры соответствующих уравнений приведены в таблице.

**Таблица.** Значения коэффициента  $A$  и максимальной адсорбции ( $\Gamma_{\max}$ ) в уравнении Лэнгмюра; константы Генри ( $K_H$ ) и коэффициентов корреляции ( $R^2$ ).

pH раствора	Уравнение Лэнгмюра		Уравнение Генри	$R^2$
	$A$ , мл/мг	$\Gamma_{\max}$ , мг(белок)/мг(ОГ)	$K_H$ , мл/мг(ОГ)	
7,2	1,8	0,62	-	0,961
2,8	1,8	0,44	-	0,913
2,8	-	-	0,18	0,987

Композиты альбумина и оксида графена, полученные при разных значениях pH буферного раствора, проанализировали методом динамического светорассеяния. Выявлено существенное влияние заряда белка на механизм адсорбции и свойства образующихся композитов.

### **Литература**

1. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // *Radiochimica Acta*. 2012 (в печати).

**ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ.**

**Ю.В. Ломачук**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова», dir@pnpi.spb.ru*

Разработана методика вычисления химического сдвига (химсдвига) энергии рентгеновского перехода для достаточно тяжелых атомов (начиная с IV периода) в соединениях [1]. Особенность этой задачи состоит в том, что, с одной стороны, для тяжелых атомов необходим учет релятивистских эффектов в остоной области, а с другой – необходимо рассмотрение большого количества электронов. Указанные трудности оптимальным образом решаются при помощи теории псевдопотенциала [2] и техники одноцентрового восстановления электронной структуры в атомных остовах [3]. С использованием приближения замороженного внутреннего остова атома, обоснованного в данном случае, получено выражение для химсдвига в виде разности средних значений эффективного одночастичного оператора. Показано, что величина химсдвига зависит от распределения плотности валентных электронов в остоной области и практически не зависит от кристаллического поля и других внешних факторов. Выполнены расчеты величин химсдвига для переходов  $K\alpha_{1,2}$  и L в ионах металлов IV-ой группы относительно нейтральных атомов и расчеты химсдвига  $K\alpha_1$ -перехода на свинце в молекулах PbO и PbF<sub>2</sub> относительно нейтрального атома. Проанализирована точность сделанных приближений и проведенных расчетов. Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-12155-офи-м-2011 и 10-03-00727а.

Литература.

1. Ю. В. Ломачук, А. В. Титов, Метод расчета химических сдвигов энергий переходов для внутренних атомных оболочек в молекулах и твердых телах, Препринт ПИЯФ №2890, 37с. (2012)
2. N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, A. V. Titov, Review of Atomic and Molecular Physics, 2010, 1, 1, 63-72.
3. A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev, Int. J. Quantum Chem., 2005, 104, 2, 223-239.



**Диагностика электронного состояния и атомного окружения ионов олова в ортохромитах РЗЭ методом мессбауэровской спектроскопии  
Межуев Е.М.<sup>1</sup>**

*Факультет наук о материалах*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

Образцы  $R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Ho, Gd, Eu, Sm, La}$ ), содержащие примесные ионы  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в объеме кристаллитов, синтезированы отжигом на воздухе (18 ч при  $900^\circ\text{C}$ ) соответствующих прекурсоров, полученных добавлением аммиачного раствора карбоната аммония к подкисленному раствору солей  $R^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (мольное отношение  $[\text{R}]:[\text{Cr}]:[\text{Sn}]:[\text{Ca}] = 330:330:1:1$ )

Спектры  $^{119}\text{Sn}$  в образцах  $R\text{CrO}_3$ , содержащих зарядкомпенсирующие ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , в парамагнитной области представляли собой слабо уширенные синглеты, изомерный сдвиг которых (например, для  $\text{GdCrO}_3$   $\delta = 0,08$  мм/с при 295 К) однозначно указывает на четырехвалентное состояние атомов олова. Малое значение ширины на полувысоте максимума поглощения (для  $\text{GdCrO}_3$   $\Gamma = 0,95$  мм/с) свидетельствует о том, что квадрупольное взаимодействие для  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  является незначительным, что согласуется с нахождением этих ионов в позиции замещения  $\text{Cr}^{3+}$ . В спектрах  $^{119}\text{Sn}$ , полученных в антиферромагнитной области при  $T_{\text{изм}} \ll T_{\text{N}}$  для различных  $R\text{CrO}_3$ , наблюдается интенсивный секстет магнитного сверхтонкого расщепления (для  $\text{GdCrO}_3$  при 78 К поле  $H=63$  кЭ, спектральный вклад 94%). Его появление отражает спиновую поляризацию ионов  $\text{Sn}^{4+}$  шестью соседними магнитно-активными катионами  $\text{Cr}^{3+}$ .

Анализ спектров примесных катионов  $^{119}\text{Sn}$ , введенных в объем частиц  $R\text{CrO}_3$ , позволил уточнить зависимость значений сверхтонкого поля  $H$  на ядрах  $\text{Sn}^{4+}$  в позициях  $\text{Cr}^{3+}$  от квадрата косинуса угла обменной связи Cr-O-Cr. Полученные данные подтверждают доминирующее влияние на спиновую поляризацию  $\text{Sn}^{4+}$ , оказываемое  $\pi$ -перекрыванием  $t_{2g}$ -орбиталей  $\text{Cr}^{3+}$  с 2p-орбиталями  $\text{O}^{2-}$  [1].

Показано, что отжиг прекурсоров в токе  $\text{H}_2$  (18 ч при  $900^\circ\text{C}$ ) приводит к локализации олова в виде  $\text{Sn}^{2+}$  на поверхности образовавшихся частиц  $R\text{CrO}_3$ . Во всех исследованных соединениях значительная часть поверхностных катионов олова не подвергается спиновой поляризации при  $T_{\text{изм}} \ll T_{\text{N}}$ , что свидетельствует о локализации этих катионов в позициях  $R$ .

[1] Н.С. Ованесян, В.А.. Трухтанов. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Mössbauer Spectroscopy. Prague. Part 1., 157 (1975).

<sup>1</sup>Научный руководитель: доцент, д.х.н. Афанасов М.И.

**Разделение трехвалентных актинидов и лантанидов с использованием замещенных диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для нужд радиохимической технологии и ядерной медицины.**

**Митрофанов А.А.**

*Студент*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

[mitroffr@gmail.com](mailto:mitroffr@gmail.com)

Как для переработки отходов ядерно-топливного цикла, так и для нужд выделения перспективных с точки зрения медицины изотопов, необходимо решать задачи выделения актинидов и разделения пар актинид/лантанид. Одной из подобных задач является выделение Am из радиоактивных отходов, приготовленных к остекловыванию, затрудненное схожестью химических свойств Am и Eu.

Целью работы является разработка методики разделения Eu(III) и Am(III) методом жидкостной экстракции, за счет образования комплекса металл-лиганд. Для выполнения данной цели, в работе решались задачи выбора лиганда и подбора оптимальных условий экстракции.

В данной работе для решения этой задачи рассматривается использование замещенных диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Для сравнения при тех же условиях рассмотрена экстракция с использованием диамида 2,9-фенантролиндикарбоновой кислоты. Экстракция проводилась раствором лиганда в дихлорэтаноле из растворов кислот заданных концентраций. Определение степени извлечения производилось путем измерения активности  $^{152}\text{Eu}$  и  $^{243}\text{Am}$  в органической и водной фазах после экстракции методом гамма-спектрометрии.

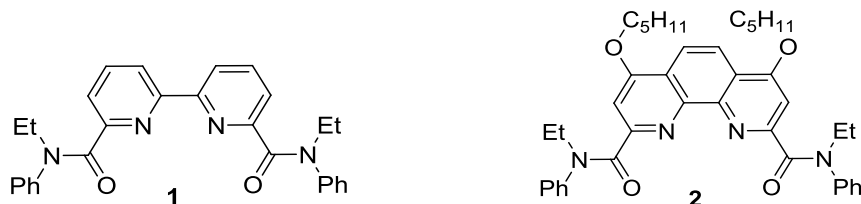


Рис. 1 Фенилэтилзамещенные диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (1) и 2,9-фенантролиндикарбоновой кислоты (2)

В работе было показано, что коэффициент разделения Eu/Am с использованием диамида 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты достигает трех. Исследована устойчивость используемого лиганда по отношению к концентрированным кислотам методом спектроскопии ЯМР. Спектрофотометрическим методом исследована устойчивость комплексов металл-лиганд и кинетика их образования.

**Радионуклидный подход к исследованию адсорбции белков и гомопантотеновой кислоты на детонационных наноалмазах**

**Мясников И.Ю.**

*студент*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. Россия. Москва*

*E-mail: myasnikov751@gmail.com*

С помощью меченных тритием веществ и жидкостного сцинтилляционного счета была изучена адсорбция биологически-активных веществ лизоцима, сывороточного альбумина человека и гомопантотеновой кислоты (ГПК) на порошке детонационного наноалмаза (НА) (НПО Синта, Беларусь). Меченые соединения были получены с помощью метода термической активации трития [1].

Адсорбцию белков исследовали в соляном фосфатном буфере pH 7,2 по методике, описанной в работе [2]. К навеске НА (5-12 мг) добавляли 0,8 мл раствора меченного тритием белка, подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 часов («Град-28-35», 110 Вт) и выдерживали при 22<sup>0</sup> С в течение суток. Далее суспензию центрифугировали, отбирали раствор над твердой фазой и измеряли его радиоактивность. Адсорбцию белков рассчитывали из разности исходной и равновесной радиоактивностей растворов.

Для ГПК исследовали адсорбцию из растворов в воде (Milli-Q) по той же методике. Однако изменение радиоактивности растворов в этом случае было недостаточно большим для достоверного определения адсорбции, поэтому осажденный НА промывали водой для удаления остатков раствора ГПК, суспендировали осадок в сцинтилляционной жидкости OptiPhase HiSafe3 и измеряли ее радиоактивность через 1 сутки. Предварительные эксперименты показали, что ГПК практически не десорбируется с НА в воду, однако поверхностно-активные вещества, присутствующие в сцинтилляторе, способствовали десорбции ГПК, что позволило корректно измерить радиоактивность рассматриваемой системы.

Определены изотермы адсорбции лизоцима, сывороточного альбумина человека и ГПК на наноалмазе при концентрациях вплоть до 10 мг/мл. Изотермы адсорбции для всех исследованных веществ оказались Лэнгмюровского типа с параметрами:  $\Gamma_{max} = 392, 115, 12$  мг (сорбат)/г (НА);  $A = 2,7, 1,0, 1,1$  мл/мг для альбумина, лизоцима и ГПК, соответственно.

С помощью динамического светорассеяния показано, что модификация НА глобулярными белками способствует их агрегированию в водном растворе, в то время как для исходного НА и модифицированного гомопантотеновой кислотой получены седиментационно-устойчивые суспензии.

### **Литература**

1. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // Radiochimica Acta. 2012 (в печати).
2. М. Chernysheva, G. Badun. // Eur. J. Chem. 2011. V. 2. No. 1. P. 61-64.

**Природа химической связи в диоксидах плутония и нептуния**  
*Енина Д.А.<sup>1</sup>, Петров В.Г.<sup>1</sup>, Маслаков К.И.<sup>2</sup>, Рыжков М.В.<sup>3</sup>, Тетерин А.Ю.<sup>2</sup>,  
Иванов К.Е.<sup>2</sup>, Тетерин Ю.А.<sup>2</sup>*

*Студент, к.х.н., к.ф.-м.н.*

<sup>1</sup> - *Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup> - *РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>3</sup> - *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
*E-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com*

В спектрах, полученных методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), для кислородных соединений актинидов наблюдается уширение линий и возникновение тонкой структуры в области энергий связи от 0 до 35 эВ, что связано с образованием внешних (от 0 до ~ 13 эВ, ВМО) и внутренних (от ~ 13 до ~ 35 эВ, ВВМО) валентных молекулярных орбиталей (МО) [1]. Образование таких МО ведет также к возникновению тонкой структуры и в различных рентгеновских спектрах, формирующихся с участием валентных электронов и полученных с использованием возбуждающего рентгеновского или синхротронного излучения (см., например, для  $UO_2$  [2]). Образование ВВМО может влиять на различные физико-химические свойства веществ, поскольку они в большой степени определяются электронами уровней вблизи нуля энергий. При изучении методом РЭС актинидов и их оксидов  $AnO_x$  большое внимание уделяется изучению структуры спектров  $An4f$ -электронов, которая позволяет сделать заключение о степени окисления металла в соединении. Однако тонкая структура спектров РЭС электронов других уровней изучена в меньшей степени.

В настоящей работе развиты методики получения тонких слоев диоксидов  $NpO_2$  и  $PuO_2$  на платиновой подложке и получены их спектры РЭС в диапазоне энергий связи от 0 до 1250 эВ. Установлена корреляция степени окисления актинидов и параметров тонкой структуры спектров внутренних электронов. Впервые расшифрована и количественно проанализирована тонкая структура спектра РЭС в диапазоне энергий связи валентных электронов от 0 до 35 эВ с учетом тонкой структуры спектров внутренних электронов и результатов расчета. Такой расчет выполнен в приближении самосогласованного поля релятивистского метода дискретного варьирования (ССП Р-ДВМ) для кластера  $AnO_8^{12-}$  ( $An = Np, Pu$ ) группы симметрии  $D_{4h}$ , отражающего ближайшее окружение нептуния и плутония в их диоксидах.

В результате теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в диоксидах нептуния и плутония  $AnO_2$  при образовании химической связи в валентной зоне возникают заполненные состояния  $An5f$ -электронов. Найдено, что и для нептуния и для плутония  $Anbr$ -электроны принимают значительное участие в образовании не только внутренних валентных, но и внешних валентных (~ 0.3  $Anbr$ -электрона) молекулярных орбиталей (зон). Установлен состав и порядок следования внутренних валентных МО в энергетической области от 13 до 35 эВ и рассчитана плотность состояний валентных электронов от 0 до 35 эВ в  $AnO_2$ . Эти данные позволили впервые построить количественную схему МО для  $AnO_2$  в диапазоне энергий связи валентных электронов от 0 до 35 эВ, которая имеет фундаментальное значение не только для понимания природы химической связи в  $AnO_2$ , но и для расшифровки тонкой структуры его различных рентгеновских спектров.

### **Литература**

1. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. 2004. Т. 73 (6). С. 588.
2. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47 (5). С. 401.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-01029-а и РФФИ 10-03-00152-а.

**Изучение валентного состояния урана в материалах с низким содержанием урана**

**Пидченко И.Н.,<sup>1\*</sup> Селиванов С.С.,<sup>1</sup> Сукси Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

<sup>2</sup> Университет Хельсинки, химический факультет

\* e-mail: [ivan.pidchenko@gmail.com](mailto:ivan.pidchenko@gmail.com)

Ключевым фактором, определяющим радиоэкологическое поведение урана, является его валентное состояние[1]. Изучение валентных форм урана является важной составляющей для анализа уран-содержащих материалов, включая отвалы выработанных урановых и других промышленно осваиваемых месторождений. В связи с этим, нужен простой и надежный метод для определения валентного состояния урана в различных материалах. Изучение валентного состояния урана состоит из двух основных подходов: жидкостная химия (выщелачивание и ионно-обменное разделение) и также инструментальные методы анализа (XANES, XPS т.д.). Проблема состоит в том, что многие образцы содержат низкие концентрации урана (до 100 ppm) для достоверного анализа инструментальными методами[2]. Более того, для этого требуется специфическое и дорогостоящее оборудование, недоступное во многих лабораториях. В таких случаях изучение валентного состояния урана с низким содержанием урана осуществляется методами жидкостной химии. Достоверные данные о состоянии валентных форм урана в твердых образцах могут быть получены только при условии, что исходное валентное состояние урана не изменится во время растворения образца[3]. В процессе кислотной экстракции урана из конкретного образца редокс среда меняется, и в зависимости от условий, приводит к окислению или восстановлению урана [4].

В данной работе изучались редокс эффекты, производимые собственными компонентами в образцах рудного стандарта DL-1a, содержащего уранинит и браннерит как основной минерал урана. Содержание урана в материале - 0.0116% . Редокс эффекты изучались методом альфа-спектрометрии, путем измерения соотношения массовых долей четырех и шести валентного урана в образце. Для количественного и качественного определения редокс эффектов, использовались редокс трассеры на основе <sup>236</sup>U.

\*\*\*

Показано, что при растворении образца происходит только восстановление урана, степень которого зависит от массы растворяемого образца. Результаты сравнивались с данными полученными с использованием спектрометрии XANES. Наиболее достоверные результаты могут быть получены использованием жидкостного химического и спектрометрического методов анализа.

### **Литература**

Silva R.J., Nitsche H., 2001. Environmental actinide science. MRS bull;26;707-713.

Brown, G.E. and Sturchio, N.C., 2002. Reviews in mineralogy&Geochemistry 49,1.

Богданов Р.В. Курс лекций: ядерно-химические процессы в природных объектах, Химический ф-т, Санкт-Петербургский Государственный Университет.

Ervanne, H. and Suksi, J.,1996. Comparison of Ion-Exchange and Coprecipitation Methods in Determining Uranium Oxidation States in Solid Phases. Radiochemistry 38, 306.

**Взаимное влияние плуроника P123 и глобулярных белков - сывороточного альбумина человека и лизоцима - при конкурентной адсорбции на границе раздела водный раствор/пара-ксилол**

**Разживина И.А.**

*студент*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет. Кафедра радиохимии. Россия. Москва*

*E-mail: [irina.razjivina@yandex.ru](mailto:irina.razjivina@yandex.ru)*

Смеси белков, играющих жизненно важную роль в организме человека, и синтетических триблоксополимеров пропиленоксида и этиленоксида (плуроников) в различных системах и условиях активно исследуются ввиду их широкого применения и практической значимости. Цель данной работы заключалась в изучении взаимного влияния глобулярных белков и плуроника P123 при распределении в объеме системы водный раствор/п-ксилол и конкурентной адсорбции на границе раздела фаз жидкость/жидкость. Для описания механизма взаимодействия ПАВ-белок с возможным образованием комплекса на поверхности вода/гидрофобная среда Файнерманом и сотр. [1] предложена модель, описывающая вид изотермы межфазного натяжения смесей.

В качестве объектов исследования выбраны различные по структуре глобулярные белки – сывороточный альбумин человека (ЧСА) и лизоцим белка куриного яйца. Эксперимент проводили при фиксированной концентрации белка (0,1 г/л с лизоцимом и 0,06 г/л с ЧСА) в соляном фосфатном буфере (0,16 М, рН 7,3±0,1), а концентрацию плуроника P123 меняли таким образом, чтобы молярное отношение плуроник/белок составляло от 0,1 до 10. Независимо проведены эксперименты с индивидуальными веществами в исследуемой области концентраций. С помощью метода сцинтиллирующей фазы определено количество каждого компонента смесей в поверхностных слоях и в объеме обеих фаз. Для определения параметров взаимодействия по модели Файнермана использовали изотермы межфазного натяжения, полученные с помощью метода висящей капли. В дополнение к этому, водную фазу смесей белок-плуроник анализировали при помощи динамического светорассеяния.

Полученные значения адсорбции плуроника P123 и белков, находящихся в смеси, и значения коэффициентов распределения веществ в объеме системы сопоставили с соответствующими значениями для индивидуальных веществ. Установлено, что в присутствии плуроника P123 вне зависимости от его содержания в смеси значение  $K_{ow}$  обоих белков возрастало по сравнению с индивидуальным веществом, в то время как коэффициент распределения плуроника P123 снижался в соответствующем диапазоне концентраций. Изотермы адсорбции показали различное поведение белков при концентрировании на границе раздела вода/пара-ксилол: при мольном соотношении плуроник/белок до 0,5 адсорбция альбумина значительно возрастала, а с увеличением концентрации плуроника снижалась до постоянного значения. Адсорбция лизоцима уменьшалась уже при соотношении 0,1. Межфазное натяжение для смесей оказалось существенно ниже, чем для их компонентов в отдельности при той же концентрации в растворе.

На основании совокупности данных предложен механизм конкурентной адсорбции альбумин-ПАВ на межфазной границе жидкость/жидкость.

1. V.B. Fainerman, E.H. Lucassen-Reynders, R. Miller. Adv. Colloid Interface Sci. 2003, 106, 237.

**Оксид графена как эффективный реагент для извлечения радионуклидов из водных растворов**

***Анна Юрьевна Романчук***

*аспирант*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: romanchuk.anna@gmail.com*

Испытания ядерного оружия, деятельность предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), поступление жидких и твёрдых радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду привели к повсеместному загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми элементами. Поэтому одной из важнейших задач на сегодняшний день является реабилитация загрязнённых территорий. Для этого необходима разработка недорогих, простых, эффективных и экологичных технологий извлечения радионуклидов из водных растворов. В последнее время большое внимание уделяется перспективным углеродным материалам. Среди них выделяется оксид графена, который обладает аномальными значениями удельной поверхности.

Целью данной работы было исследование закономерностей взаимодействия оксида графена с водными растворами.

Оксид графена был синтезирован с помощью модифицированного метода Хаммера [1]. Были проведены эксперименты по сорбции Pu(IV), Th(IV), Am(III), Eu(III), Np(V), U(VI), Tc(VII) и Sr(II) в широком диапазоне pH и концентрации радионуклидов. При исследовании кинетики взаимодействия, было установлено, что равновесие в системе устанавливается первых 30 минут взаимодействия. Было показано, что оксид графена является эффективным сорбентом по отношению к актинидам даже в условиях низких значений pH (менее 2). При сравнении сорбционных свойств часто применяемых сорбентов (бентонит, активированный уголь) и оксида графена была обнаружена высокая эффективность последнего, даже в условиях высокой ионной силы и присутствия в растворе комплексообразователей.

**Литература**

1. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide // ACS Nano 2010, 4, p.4806-4814.

**Модель миграции плутония в почвах**  
**Рылеева В.С.<sup>1</sup>, Абрамова А.В.<sup>1</sup>, Новиков А.П.<sup>2</sup>**

*1- Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет почвоведения, Москва, Россия*

*2- Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН  
119991, Москва, ул. Косыгина 19; e-mail:novikov@geokhi.ru*

Под термином «миграция» понимают движение химических элементов в компонентах окружающей среды. Одной из важных проблем радиэкологии является установление закономерностей миграции и надежное долгосрочное прогнозирование поведения радионуклидов в объектах окружающей среды. Механизмы обеспечивающие миграцию радионуклидов практически не отличаются от механизмов миграции стабильных других химических элементов. Поэтому направленность, интенсивность и механизмы миграции радионуклидов определяются главным образом формами их поступления, временем их нахождения в экосистемах, а также теми природными условиями, в которые они попадают. Необходимо отметить, что некоторые радионуклиды характеризуются большей миграционной способностью, чем их стабильные изотопы и элементы-аналоги, поскольку они поступают в окружающую среду в более подвижных формах.

Основными механизмами миграции радионуклидов в почвах являются: конвективный перенос (фильтрация атмосферных осадков вглубь почвы, капиллярный поток влаги к поверхности почвы, который вызван испарениями, теплоперенос влаги под действием градиента температуры), диффузия свободных и адсорбированных ионов, перенос радионуклидов корневыми системами растений, перенос радионуклидов в составе коллоидных частиц (процессы лессиважа) (роющая деятельность животных) и хозяйственная деятельность человека.

Наиболее значимыми факторами, влияющими на интенсивность миграции радионуклидов в почвах, не включенных в сельскохозяйственный оборот, являются конвективный перенос и диффузия. Поэтому в известных моделях вертикальной миграции радионуклидов обычно учитывается эти два механизма, определяющих скорость перемещения радионуклидов в почвах. Предложенные математические модели вертикальной миграции радионуклидов в почвенном профиле представляют собой систему дифференциальных уравнений конвективно-диффузионного переноса, дополненных уравнением влагопереноса или соотношением сорбционного равновесия. Однако при этом предполагается, что профиль почвы является однородным как по глубине, так и во времени и параметры уравнений, описывающих миграцию различных форм радионуклидов, известны.

Для плутония наиболее полно этим условиям удовлетворяет примененная нами ранее модель миграции при одноразовом загрязнении поверхности полубесконечной среды. Однако известными ограничениями ее использования является часто наблюдаемое явление выноса плутония из элювиального и вторичное концентрирование в верхней части иллювиального горизонтов почв. Кроме того эта модель непригодна для обработки данных, полученных в зонах многократного загрязнения (постоянного выброса), что характерно для большинства «старых» хранилищ радиоактивных отходов, а также при штатной деятельности предприятий ядерно-топливного цикла.

Поэтому целью данной работы стала разработка и апробация модели миграции плутония в полубесконечную среду, на поверхность которой постоянно подается радиотоксикант.



**Загрязнение водных объектов бывшего рудника Акшатау природными радионуклидами и тяжелыми металлами**

*Сембекова Асем Мурашевна Студент (бакалавриат 2-курс)*

*Сатыбалдиев Багдат Серикович (магистрант)*

*Руководитель - Уралбеков Болат Муратович, к.х.н., ст. преподаватель  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии и  
химической технологии, Алматы, Казахстан.*

*E-mail: [1992\\_asem@mail.ru](mailto:1992_asem@mail.ru)*

Поселок Акшатау расположен в Шетском районе Карагандинской области, где с 1936 по 1997 года функционировал крупный горно-металлургический комбинат по добыче и переработке вольфрам-молибденовой руды. За время деятельности комбината накопились большие количества производственных отходов в виде хвостов и горных отвалов, содержащих токсичные и радиоактивные материалы. Отвалы и карьер расположены в непосредственной близости от поселка и обуславливают сложившуюся неблагоприятную экологическую обстановку данной местности.

Целью данной работы было определить влияние наследия вольфрам-молибденовой промышленности на состояние объектов окружающей среды. Учитывая, что вода один из основных каналов миграции элементов в биосфере, в качестве объектов исследования были выбраны основные источники природной воды в поселке: колодцы, вырытые вдоль рудных жил; привозная вода, выкачиваемая из скважины вблизи поселка и искусственный водоем на окраине хвостохранилища, часто используемый для водопоя скота. Отбор пробы воды проводился в октябре 2011 года во время полевой экспедиции в рамках проекта «Оценка радиационной ситуации поселка Акшатау».

В отобранных пробах воды были определены: концентрация ионов Zn, Mn, Cu, Cd, Pb, Ni, Fe атомно-адсорбционным методом (Shimadzu 6200); суммарная активность альфа- и бета-излучающих радионуклидов, активность  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  методами радиометрии (УМФ-2000), активность изотопов урана ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) альфа-спектрометрическим методом (Alpha Analyst, Canberra 7404), после предварительной радиохимической подготовки, включающую: соосаждение на гидроксиде железа, экстракцию трибутилфосфатом и электроосаждение на стальном диске.

Радионуклидный анализ водных проб показал, что максимальные суммарные альфа ( $190 \pm 25$  Бк/л) и бета ( $112 \pm 13$  Бк/л) активности воды были определены в пробе, отобранной из водоема хвостохранилища. Суммарная альфа-активность воды, отобранной из колодца составила  $0,83 \pm 0,11$  Бк/л, а бета-активность составила  $1,10 \pm 0,13$  Бк/л, тогда как значение суммарной альфа- и бета- активности воды со скважины составила  $0,94 \pm 0,20$  Бк/л и  $0,31 \pm 0,07$  Бк/л, соответственно. Полученные результаты превышают установленный индикативный уровень НРБ-99, равный 0,1 Бк/л для альфа-активности, и 1,0 Бк/л для бета-активности. Альфа-спектрометрические исследования показали, что суммарная альфа-активность обусловлена наличием изотопов урана, при этом его содержание в воде из водоема превышает уровень вмешательства в 50 раз, что обуславливает 50 кратное превышение дозы в 0,1 мЗв/год (ВОЗ) в случае использования данного водоемного источника в питьевых целях.

Анализ на содержание тяжелых металлов показал, что в водных пробах, отобранных из колодца, наблюдается превышение ПДК (СанПиН № 4630–88 и СанПиН № 506 2004 года РК) по Pb в 3 раза, по Cd в 9 раз и по Mn в 4 раза. В пробах со скважины данный предел был превышен по Pb в 1,5 раза, по Cd в 9 раз, по Mn в 3 раза. В пробах из водоема превышения составили по Zn в 3,5 раз, по Mn в 130 раз, по Cu в 1,1 раза, по Cd в 52 раза, по Pb в 9 раз, по Ni в 10 раз и по Fe в 57 раз.

Таким образом, были выявлены водные источники непригодные для питья и водопоя скота. Планируется использование изотопного соотношения урана для оценки степени техногенного влияния рудника на радиологическое состояние воды.

**Исследование адсорбции антибиотика амикацина на химически модифицированных наноалмазах с использованием <sup>3</sup>H-метки**

**Соломатин А.С., Яковлев Р.Ю.**

*Студент, аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: privratnik84@list.ru*

Создание систем доставки биологически активных и лекарственных веществ с использованием в качестве носителя углеродных наночастиц в настоящее время является наиболее развивающейся частью нанотехнологий и основой наномедицины. Наиболее перспективными наноносителями в настоящее время рассматриваются наноалмазы (НА) детонационного синтеза. Существуют два основных способа иммобилизации лекарственных веществ с НА: ковалентная прививка и адсорбция. Применение адсорбции широко изучается для создания высокоэффективных систем доставки социально значимых лекарств. Так, создана и изучена система доставки противоопухолевого антибиотика доксорубина в качестве адсорбата [1]. Основными проблемами при создании систем доставки методом адсорбции являются оптимизация процесса адсорбции (функциональная поверхность НА, количество адсорбата, время адсорбции, внешние факторы) и возможность контроля количества адсорбированного лекарственного вещества. Данная работа посвящена решению этих проблем при создании системы доставки аминогликозидного антибиотика III поколения амикацина на основе НА. Так как НА, получаемый детонационным синтезом, обладает полифункциональными поверхностными группами, то для получения системы доставки на его основе необходима химически унифицированная поверхность. Такую поверхность можно получить, применяя реакции восстановления и окисления. В работе использовали НА, обработанный двумя способами: газофазным гидрированием (H<sub>2</sub>, 800 °С, 5 ч) и жидкофазным окислением (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:3, 90 °С, 24 ч).

Исследовали адсорбцию амикацина на гидрозолях НА с концентрациями 5,5 и 10 мг/мл. Для количественного определения адсорбции амикацина был использован [<sup>3</sup>H]амикацин с удельной радиоактивностью 3,6 ГБк/г, полученный с помощью метода термической активации трития [2]. Очистку меченого соединения от побочных продуктов проводили с помощью препаративной ТСХ на пластинках Aldrich в системе диоксан-аммиак-вода (1:1:3). Для изучения адсорбции амикацина смешивали раствор [<sup>3</sup>H]амикацина с гидрозодем НА, выдерживали от 1 до 2 суток, периодически перемешивая, осаждали НА центрифугированием и измеряли радиоактивность раствора с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Из радиоактивности раствора определяли равновесную концентрацию амикацина, а из изменения концентрации рассчитывали его адсорбцию. Было обнаружено, что такой подход позволяет надежно определить количество адсорбированного амикацина при концентрации раствора выше 0,7 г/л. Получены изотермы адсорбции амикацина на обработанных двумя способами НА.

Литература:

1. A. Adhan, R. Lam, H. Chen et al. Atomistic simulation and measurement of pH dependent cancer therapeutic interactions with nanodiamond carrier. // *Molecular Pharm.* 2011. V 8. 368-374.
2. G.A. Badun, M.G. Chernysheva, A.L. Ksenofontov. Increase in the specific radioactivity of tritium-labeled compounds obtained by tritium thermal activation method. // *Radiochimica Acta.* 2012. doi: 10.1524/ract.2012.1926.

**Применение радионуклидно-микроскопической диагностики для выявления различий в текстурной организации и сорбционном поведении синтетического и природного арагонита**

*Твердохлеб Д.А.*

*Студентка 1 курса*

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

*E-mail: berd@radio.chem.msu.ru*

С помощью радионуклидно-микроскопической диагностики изучена динамика сорбции микроколичеств ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , меченных радионуклидом стронций-90 + иттрий-90, из нейтральных водных растворов при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  на синтетическом арагоните и материале скелета ветвистого мадрепорового коралла [1]. Методом РФА показано, что использованный коралл – это чистый арагонит. Установлено, что сорбция стронция-90 характеризуется наличием двух стадий – быстрой, завершающейся за 15-30 мин, и медленной, продолжающейся более 20 суток [2]. Более совершенная текстура образцов коралла - природного карбоната кальция - приводит к тому, что в сходных условиях арагонит коралла сорбирует стронций-90 в заметно меньшей степени, чем искусственно полученный арагонит. Полученные результаты свидетельствуют о том, что методом радионуклидно-микроскопической диагностики можно достоверно выявить различия в сорбционном поведении искусственно приготовленного арагонита и природного арагонита.

**Литература**

1. Знаменская И.В., Бердоносова Д.Г., Бердоносов С.С., Сапожников Ю.А. Сорбция радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  различными модификациями карбоната кальция// Радиохимия, 2007. Т. 49. № 1, С. 65-67.
2. Лукьянов В.Б., Бердоносов С.С., Богатырев И.О. и др. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода. М.: Высшая школа. М. 1986 , с. 228-229.

**Модификация инъекционных растворов, понижающих водопроницаемость грунтов**

**Тихомиров Владимир Михайлович**  
*Аспирант*

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт**  
*(Технический университет),*

*факультет химии веществ и материалов, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: north-eastward@rambler.ru*

В настоящее время на состояние геоэкологии оказывают вредное воздействие наземные и подземные зоны хранения и захоронения радиоактивных, промышленных и бытовых отходов, с территории которых происходит фильтрация и/или миграция радио- и химически-токсичных веществ в водоносные горизонты, что ведет к многократному увеличению ареала загрязнения и ухудшению состояния биосферы в целом.

Одним из наиболее широко применяемых способов задержки распространения загрязняющих веществ в подземных водах является сооружение водонепроницаемых противофильтрационных барьеров, которые сооружаются чаще всего заполнением подготовленных траншей и каналов или нагнетанием через скважины раствора, при затвердевании которого образуется барьер из водонепроницаемого материала. Такие барьеры могут быть созданы путем инъекции в породу раствора кремнегеля.

Целью данной работы было определение количественных составов композиций на основе жидкого стекла, щавелевой кислоты и аква-аурата 30, время гелеобразования которых находится в интервале 4-8 часов при возможно низких значениях плотности и вязкости при комнатных температурах.

Исходная композиция представляла собой смесь растворов А и Б:

- раствор А – 125 мл жидкого стекла в 675 мл воды;
- раствор Б – 6,0 г аква-аурата 30 и 6,25 г щавелевой кислоты в 200 мл воды.

В результате были получены опытные составы, отвечающие заданным требованиям.

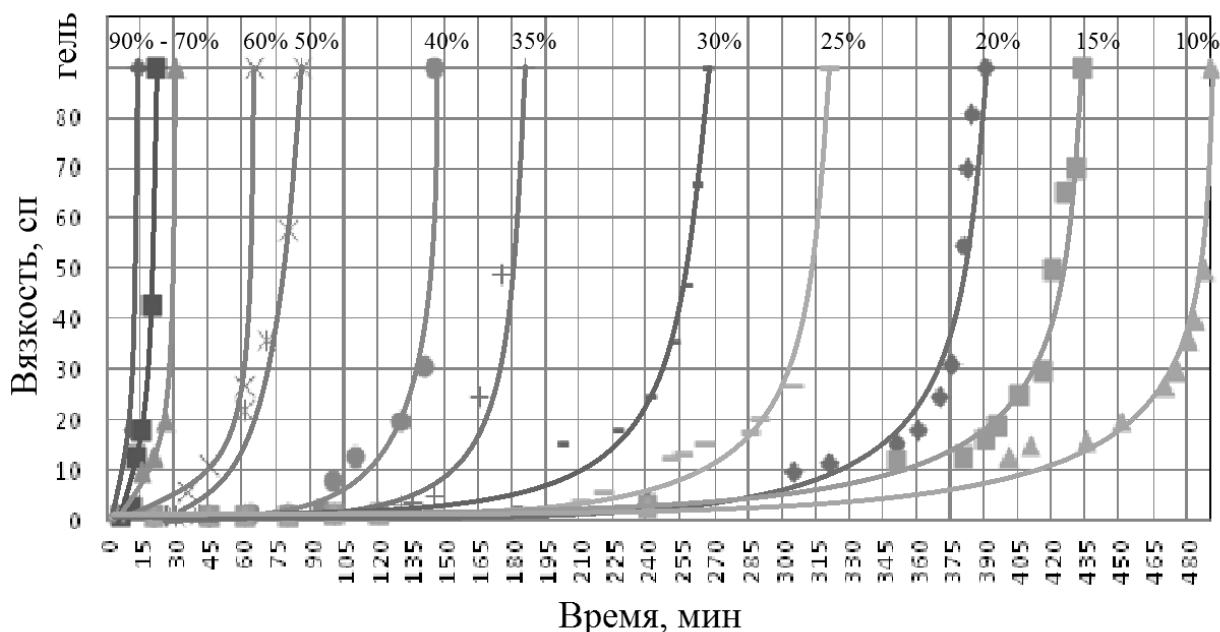


Рисунок – Изменение вязкости инъекционных растворов в процессе гелеобразования в зависимости от массового содержания раствора Б (избыток в % к исходному составу) при постоянном количестве раствора А

**Подсекция «Физическая химия - I»**

**Состав жюри**

**Председатель:** в.н.с., д.ф.-м.н. Столяров Андрей Владиславович

**Заместитель председателя:** в.н.с., д.ф.-м.н. Бучаченко Алексей Анатольевич

**Секретарь:** н.с., к.ф.-м.н. Безруков Дмитрий Сергеевич

**Жюри:** к.ф.-м.н., с.н.с. Пупышев В.И.

д.х.н., доцент Рощина Т.М.

д.х.н. Цирлина Г.А.

д.х.н. Богданова Ю.

д.ф.-м.н. Чугреев А.Л.

**Лазерно-интерферометрическое исследование конвективной неустойчивости при нестационарном электролизе**

**Акберова Эльмара Маликовна**

*Аспирант*

*Воронежский государственный университет химический факультет, Воронеж, Россия  
e-mail: elmara\_09@inbox.ru*

Метод лазерной интерферометрии позволяет визуально установить наличие и направление конвективных потоков. Подобные эксперименты для электродных систем проводились в работах [1, 2].

Цель настоящей работы состояла в исследовании закономерностей формирования конвективной неустойчивости при нестационарном электролизе. Распределение потоков наблюдали в секции деионизации с межмембранным расстоянием  $1 \cdot 10^{-3}$  м при различном положении электромембранной системы в поле силы тяжести.

У вертикально расположенной поляризованной мембраны возникал конвективный поток жидкости вследствие движения вниз плотных слоёв из толщин раствора. Если анионообменная мембрана МА-40 была расположена горизонтально, и нижний поляризующий электрод являлся анодом ( $\alpha = 0^\circ$ ), то более лёгкий обессоленный слой образовался у верхней поверхности мембраны. В результате создавались наиболее благоприятные условия для вертикального перемешивания раствора, что приводило к уменьшению толщины диффузионного пограничного слоя и увеличению поверхностной концентрации. При  $\alpha = 180^\circ$  менее плотный обессоленный слой образовался под нижней поверхностью мембраны, а более плотные слои располагались внизу. В этом случае интенсивность естественной конвекции у поверхности анионообменной мембраны была минимальна, и толщина диффузионного слоя достигала максимальной величины.

Важно отметить, что перестройка картины конвекции наблюдалась не только при различной ориентации электролизной ячейки в пространстве, но и для вертикально расположенных мембран. Для вертикально расположенных мембран через 40 секунд после включения тока в ячейке образовалось двухвихревое движение раствора электролита. Около катионообменной мембраны оно было несколько более интенсивно. С течением времени вихрь около катионообменной мембраны расширялся, а около анионообменной мембраны сжимался. Через 60 секунд после включения тока в ячейке устанавливалось одновихревое движение. При этом концентрационные профили смыкались. Возникновение одновихревого типа движения объясняется определяющим влиянием тепловой гравитационной конвекции. Если бы движение раствора электролита определялось лишь концентрационной или электрической конвекцией, то движение носило бы только двухвихревой характер (симметричное воздействие выталкивающих сил). Одновихревой характер движения возможен лишь за счёт действия тепловой конвекции. У катионообменной мембраны МК-40 температура выше, чем у анионообменной мембраны МА-40, поэтому выталкивающая сила у катионообменника была направлена вверх, а у анионообменника – вниз. Через 260 секунд после включения тока концентрационные профили начинали уменьшаться, наблюдалось смещение пика интерференционной полосы к анионообменной мембране. Возникла многоячеистая структура движения. Через 340 секунд концентрационные профили исчезали. Наблюдалось полное интенсивное перемешивание раствора.

**Литература**

1. Duron Ch., Mahens Y. Visualisation par interferometric holographique de l'amorce des mouvements de convection naturelle et de leurs effets, au cours de l'électrolyse du sulfate de cuivre // C. r. Acad. Sci. 1971. C.272, N25. P.2035-2038.
2. Ibl N., Barrada Y., Trumpler G. Zur Kinetik der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse: Interferometrische Untersuchungen der Diffusionsschicht I // Helv. Chim. Acta. 1954. Bd.37, № 69-70. S.583-597.

**π-ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ТИОАМИДОВ НА ОСНОВЕ  
ТИАЗОЛА, ТИАДИАЗОЛА, ТРИАЗОЛА, ТЕТРАЗОЛА**

Алешина Н.В.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону  
natalesh85@mail.ru

Для разработки методов идентификации биологически активных тиоамидов на основе тиазола, тиадиазола, триазола и тетразола представляет интерес изучение их π-электронодонорных свойств по отношению к π-акцепторам в различных растворителях. В качестве π-акцептора для исследования π-донорных свойств был выбран тетрацианоэтилен (TCNE).

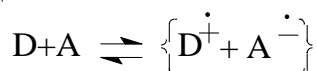
Для определения констант устойчивости исследуемых соединений с TCNE были использован метод сдвига равновесия реакции образования π-комплекса тиоамида с π-акцепторами (метод последовательных приближений Бенеша-Хилденбранда).

Результаты определения констант устойчивости π-комплексов (lgβ) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Препарат	Неполярная среда (CHCl <sub>3</sub> )		Полярная среда (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O=9:1; CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O=9:1; CCl <sub>4</sub> :CH <sub>3</sub> CN=9:1)	
	λ <sub>max</sub> , нм	lgβ	λ <sub>max</sub> , нм	lgβ
2-Меркаптотиазол (I)	564	2.32	325	4.69
4-Фенилтиазолин-2-тион (II)	560	1.80	320	3.09
2-Меркаптотиазолин (III)	455	2.49	338	1.13
2-Меркапто-1,3,4-тиадиазол (IV)	496	2.16	337	1.19
5-Метил-1,3,4-тиадиазолин-2-тион (V)	512	1.60	490	1.20
1,2,4-Триазолин-2-тион (VI)	560	1.46	460	3.67
4-Метил-1,2,4-триазолин-2-тион (VII)	546	1.53	553	1.18
1-Метилтетразолин-5-тион (VIII)	491	2.51	484	2.30

Данные спектроскопии [1], иллюстрирующие n-π\* природу комплексов переноса заряда тиоамидов с π-электронными акцепторами, свидетельствуют о том, что комплексообразование происходит по схеме:



Как видно из таблицы 1, в полярной среде комплексообразование исследуемых тиоамидов I-VII с π-акцептором характеризуется более коротковолновой полосой переноса заряда, т.е. большей энергией переноса электрона. Это связано с тем, что часть энергии расходуется на десольватацию веществ, вступающих во взаимодействие в полярной среде.

Список использованных источников

1. Rosokha S.V., Newton M.D., Head-Gordon M., Kochi J.K. Mulliken-Hush elucidation of the encounter (precursor) complex in intermolecular electron transfer via self-exchange of tetracyanoethylene anion-radical // Chemical Physics. 2006, 324, p. 117-128

**Окисленный природный арабиногалактан как полимерный носитель  
лекарственных и биологически активных веществ<sup>1</sup>**

**Борисова Н.С., Аминова Г.Г., Королева И.П.<sup>2</sup>**

*Аспирант, студент, магистрант*

*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: moy\_mayl@mail.ru*

В настоящее время активно изучается возможность использования природного полисахарида арабиногалактана (АГ) в качестве полимерной биологически активной матрицы для направленного транспорта лекарственных веществ и биологически важных микроэлементов. Особое внимание российскими учеными уделяется арабиногалактану лиственницы сибирской. Это связано с тем, что лиственница сибирская растет на значительной территории РФ (на востоке и северо-востоке европейской части России, на Урале, в Западной и Восточной Сибири), содержит АГ в значительном количестве (10-15%) и поэтому может служить надежным источником его получения. Известно, что каждое галактозное звено основной цепи макромолекулы арабиногалактана содержит две, а концевые звенья и звенья боковых цепей – три незамещенные гидроксильные группы, причем последние являются вицинальными. Все они химически активны. Однако введение в молекулу АГ карбоксильных групп путем окисления позволит повысить ее реакционную и комплексообразующую способность, а также уменьшить молекулярную массу биополимера. Такой окисленный АГ, обладающий меньшей молекулярной массой по сравнению с исходным, может быть использован в медицине в качестве полимерного носителя биологически активных веществ, например, урацилов.

Растворенный в воде природный арабиногалактан окисляли озон-кислородной смесью в стеклянном термостатируемом реакторе барботажного типа в течение 2 часов при температуре 90°C. Окисление биополимера привело к снижению молекулярной массы, о чем свидетельствовало уменьшение характеристической вязкости раствора, и накоплению карбоксильных групп в макромолекуле, за которым следили методом потенциометрического титрования. Комплексы урацила (и его производных) с окисленной фракцией АГ (M~20000) получали при комнатной температуре в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/л) в водных растворах. Комплексообразование изучали методом УФ-спектроскопии на максимуме длины волны поглощения урацилов.

Установлено, что добавление арабиногалактана к урацилам приводит к смещению максимумов поглощения в более коротковолновую область и увеличению интенсивностей пиков полос поглощения, что свидетельствует об образовании комплексных соединений. Состав и константы устойчивости образующихся комплексов определяли методами изомолярных серий и молярных отношений [1]. Установлено, что во всех случаях комплексные соединения имеют состав 1:1, т.е. на одну карбоксильную группу полисахарида приходится одна молекула урацила или его производного. Константы устойчивости комплексов, образованных урацилами и арабиногалактаном, меняются в пределах  $(1\div 5) \cdot 10^4$  л/моль. Изучение природы заместителей в молекуле 6-метилурацила на устойчивость комплексов показало, что введение электронодонорных заместителей в пятое положение молекулы 6-метилурацила способствует увеличению устойчивости комплексных соединений.

### **Литература**

Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 415 с.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта № 3.1151.2011, исполняемого в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

<sup>2</sup> Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Зимину Ю.С. за помощь в подготовке тезисов.



**Сравнение адсорбционных свойств  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и композитов на его основе, полученных путем нанесения наночастиц серебра и оксида никеля.**

**Банных А.А.**

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

*E-mail: bannikh.msu@mail.ru*

Первое десятилетие XXI века ознаменовалось резким повышением интереса специалистов в областях физики, химии, материаловедения к наночастицам: их получению, свойствам и различным превращениям. Это связано с тем, что у частиц нанометровых размеров были обнаружены особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличные от свойств аналогичных макрочастиц, а также высокая химическая активность. Известно также, что наночастицы металлов являются эффективными катализаторами некоторых химических и фотохимических процессов.

Знание физико-химических свойств поверхности дисперсных материалов, в частности, сорбентов, модифицированных стабильными наночастицами металлов, необходимо для применения их в различных областях науки и техники. В настоящее время газовая хроматография, отличающаяся высокой чувствительностью, экспрессностью и информативностью, широко применяется для исследования поверхностных свойств адсорбентов. Поэтому в данной работе этот метод применен для исследования адсорбционных свойств исходного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и композитов на его основе, полученных путем нанесения наночастиц серебра и оксида никеля.

Цель работы заключалась в исследовании методом динамической сорбции (газовой хроматографии) адсорбционных свойств двух нанокompозитов состава NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $\omega(\text{Ni})=1\%$ , при этом с сильно различающимся размером нанесенных частиц NiO, а также биметаллический композит состава [Ni(1%)+Ag(1%)]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве адсорбатов были выбрали н-гексан и бензол, моделирующие неспецифические и простейший тип специфических взаимодействий соответственно, а также толуол и этилбензол, объединяющие в своем строении ароматическую и алифатическую структуру. Метод динамической сорбции был реализован на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности.

На основании экспериментальных данных (удельные удерживаемые объемы ( $V_g'$ )) по методу Глюкауфа рассчитали изотермы адсорбции при различных температурах (в интервале 100-170°C) и, по методу Фрейндлиха, изостерические теплоты адсорбции при различных заполнениях поверхности. С ростом температуры удерживание сорбатов понижается, что свидетельствует о физическом характере адсорбции. Значения  $V_g'$  и термодинамические характеристики зависят от поляризуемости, температуры кипения, молекулярной массы молекулы-сорбата и ее дипольного момента. Все изотермы изогнуты к оси адсорбции, что говорит о более сильном взаимодействии адсорбат - адсорбент, чем адсорбат - адсорбат. Это характеризует как исходный  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и композиты NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и [Ni(1%)+Ag(1%)]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как специфические сорбенты.

Из изотерм адсорбции н-гексана при 100 °С по уравнению БЭТ рассчитали удельные поверхности  $s$ , м<sup>2</sup>/г. Обнаружено, что модифицирование поверхности исходного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привело к значительному уменьшению величин  $s$ . Из изотерм адсорбции бензола по уравнению Дубинина-Радушкевича оценили параметры микропористой структуры.

Значения изостерических теплот адсорбции н-гексана при заполнении  $a=0,6$  мкмоль/м<sup>2</sup> на исходном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно 33 кДж/моль, на сорбентах состава NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 42 и 51 кДж/моль, в соответствии с увеличением размера наночастиц NiO, а на биметаллическом композите [Ni(1%)+Ag(1%)]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 53 кДж/моль. Для бензола при том же заполнении поверхности значения изостерических теплот составили: на исходном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 56 кДж/моль, на сорбентах состава NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 52 и 54 кДж/моль, в соответствии с увеличением размера наночастиц NiO, а на биметаллическом композите [Ni(1%)+Ag(1%)]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 52 кДж/моль.

**Региоселективная функционализация дифторгомофуллера для применения в органической фотовольтаике**  
**Броцман В.А.\*, Изделиева И.А.**

*студент 4 курса\**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: brotsman\_va@mail.ru*

С момента открытия фуллеренов предложено много способов их практического использования, при этом наибольшее распространение фуллерены и их производные нашли в медицине и органической электронике. В настоящее время особое внимание уделяется производным фуллеренов, применимым в создании устройств для преобразования солнечной энергии.

Недавно синтезированный новый класс дифторгомофуллеренов, уникальных по своей структуре, расширили семейство фторсодержащих производных фуллеренов. Благодаря сохранению сферической  $\pi$ -системы фуллера и структурной жесткости данные соединения рассматриваются как перспективные строительные блоки для органических электронных устройств, что требует развития методов их функционализации. Хотя существует множество методов функционализации фуллеренов (радикальное присоединение, циклоприсоединение аддендов и нуклеофильное замещение с использованием фуллереновых анионов [1,2]), в случае  $C_{60}(CF_2)$  эти методы приводят к образованию большого числа изомерных продуктов. Предложенный нами метод функционализации, заключающийся в использовании генерируемых *in situ* анионов фторсодержащих фуллеренов, позволяет региоселективно получать дизамещенные производные.

Данный синтетический подход был применен к одному из представителей данного класса соединений – гомофуллерену  $C_{60}(CF_2)$ . Гидрирование этого соединения по известной методике с использованием Zn/Cu-пары приводит к образованию  $C_{60}(CF_2)H_2$  [3], который был выделен и охарактеризован методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$ . Дианион  $C_{60}(CF_2)^{2-}$  был генерирован *in situ* депротонированием соответствующего дигидродифторметилена фуллера. Последующая его обработка бензилбромидом в присутствии основания приводит к образованию соответствующего дибензилгомофуллера  $C_{60}(CF_2)Bn_2$ . Полученное соединение, доминирующее в смеси, было выделено и охарактеризовано методом масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$ . Региоселективность данной реакции, согласно квантово-химическим расчетам на уровне теории функционала плотности, объясняется локализацией отрицательного заряда в дианионе  $C_{60}(CF_2)^{2-}$  на атомах углерода, несущих дифторметиленовую группу.

Согласно данным квантово-химических расчетов в  $C_{60}(CF_2)Bn_2$  НВМО расположена на уровне  $-4,5$  эВ, аналогично производному  $PC_{71}BM$ , с использованием которого достигнуты наибольшие значения КПД для полмерных фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом. В связи с этим синтезированное в настоящей работе соединение  $C_{60}(CF_2)Bn_2$  является перспективным для создания полимер-фуллереновых солнечных фотоэлементов. На его основе были сконструированы солнечные фотоэлементы, в качестве активного слоя в которых была использована система  $P3HT/C_{60}(CF_2)Bn_2$  с различными соотношениями донорной и акцепторной компоненты, измерены их вольтамперные характеристики, на основании которых рассчитаны значения КПД.

- [1] Fedurko M., Klostern K., Kirbach U., Scheller D., *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**
- [2] Yurovskaya M.A., Trushkov I.V., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, Vol. 51, **367-443**
- [3] Bergosh R.G., Meier M.S., Laske-Cooke J.A., *J. Org. Chem.*, 1997, **62**

Электровосстановление нитрат-ионов на композитных электродных материалах

Булавина Екатерина Владимировна

Аспирант

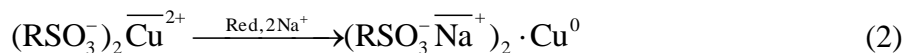
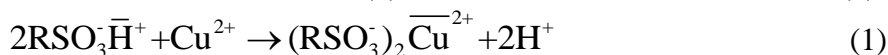
Воронежский государственный университет, химический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Многие активные металлические электрокатализаторы представляют собой так называемые наноструктурированные материалы, характеризующиеся периодической неоднородностью не только на поверхности, но и в объеме. В первую очередь, это электроды с высокоразвитой поверхностью. Получение чистых металлов такой дисперсности затруднено, поэтому актуальны исследования наночастиц металлов, стабилизированных полимерными органическими и неорганическими носителями. На их основе может быть создана трехмерная структура, представляющая собой полимерную матрицу с равномерным распределением наночастиц электрокатализатора.

В работе получены высокодисперсные частицы меди, стабилизированные ионообменной мембраной, для электровосстановления нитрат-ионов.

Синтез электродного материала на основе ионообменной матрицы МК-40 заключался в чередовании циклов ионного обмена (1) и химического восстановления (2)



Достаточно высокая электропроводность композита достигается при значительной концентрации металла. Установлено, что для композита нанодисперсная медь-сульфокатионообменная мембрана МК-40 ( $\text{Cu}^0/\text{МК-40}$ ) резкое увеличение удельной проводимости достигается при содержании металла 4.8 ммоль/см<sup>3</sup>.

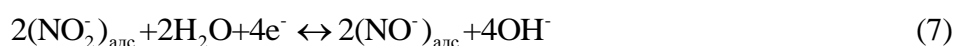
Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) размер частиц меди составляет 250-470 нм. По данным рентгенофазового анализа (РФА) размер частиц меди в ионообменной матрице равен 22-32 нм.

Для синтеза композита, содержащего углеродный компонент, использовали углеродные волокна, выращенные в вакууме (VGCF). Полимерным носителем являлся 7% раствор сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК. В качестве восстановителя для синтеза композитов использовали щелочной раствор дитионита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

Получены вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на композитах. В области потенциалов  $E = -0.7 - -0.9$  В (н.в.э.) образуются нитрит-ионы  $\text{NO}_2^-$  по реакции



Вольтамперная кривая характеризуется ярко выраженным пиком при потенциале  $E = -1.1$  В. Количество электронов для пика равно 6. Тип соединений азота, образующихся при электровосстановлении нитрат-ионов, определяли с помощью ИК-спектроскопии. Можно предположить, что электровосстановление нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  на компактном медном электроде протекает с образованием нитрит-ионов  $\text{NO}_2^-$  по реакции (6) и далее электровосстановление ионов  $\text{NO}_2^-$  может быть описано следующими реакциями



**Изучение влияния фосфоновых кислот  
на рекристаллизационную ползучесть кальцита**

**Газизуллин И.Ф., Тряпичникова А.А.**

*Аспирант, студент*

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

*E-mail: ilyasg@mail.ru*

При воздействии механического напряжения на твердое тело, находящееся в собственном насыщенном растворе, его деформация может происходить по механизму рекристаллизационной ползучести (РП). Это сложный физико-химический процесс, происходящий вследствие увеличения химического потенциала на напряженных участках твердого материала. Выделяют три стадии этого процесса: 1) растворение твердого материала с образованием пересыщенного раствора; 2) диффузия растворенного вещества в соответствии с градиентом концентрации; 3) осаждение вещества на ненапряженных участках. РП считается одним из основных механизмов жидкофазного спекания и играет большую роль в литификации, компакции и деформации для большого числа горных пород.

Было показано, что присутствие различных веществ в растворе может влиять на каждую из этих трёх стадий (растворение, диффузия, осаждение), а значит, и на скорость деформации. Известно влияние некоторых добавок (мочевина, ДМФА,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) на РП NaCl [1].

Фосфоновые кислоты хорошо известны как эффективные ингибиторы растворения и кристаллизации кальцита и некоторых других минералов. Они широко используются в промышленности в качестве средств против накипи. Кроме того, предложено [2] использовать их для охраны памятников архитектуры от выветривания и разрушения.

Существует множество работ, посвященных изучению ингибирования фосфоновыми кислотами растворения и кристаллизации минералов карбоната кальция. В то же время до сих пор не изучалось влияние фосфоновых кислот на РП. Среди фосфоновых кислот одними из самых эффективных ингибиторов являются 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ):

В данной работе обнаружено, что эти вещества так же эффективно могут замедлять деформацию кальцита по механизму РП. При компакции порошка кальцита под постоянной нагрузкой в насыщенном растворе  $\text{CaCO}_3$  наблюдался яркий эффект замедления деформации в присутствии фосфоновых кислот.

По деформационным кривым для широкого диапазона концентраций ОЭДФ и НТФ построена зависимость скорости относительной деформации порошка  $\text{CaCO}_3$  от концентрации. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и спектрофотометрии проведены измерения скорости растворения монокристаллов и порошка кальцита в воде с добавками ОЭДФ и НТФ без механического напряжения, получены концентрационные зависимости скорости растворения и изотермы адсорбции, соответствующие уравнению Фрейндлиха. Проведенные оценки степени заполнения поверхности кальцита ингибитором хорошо согласуются друг с другом в обоих случаях растворения (с напряжением и без него). Предложен механизм замедления РП кальцита вследствие адсорбции ОЭДФ и НТФ.

**Литература.**

1. Скворцова З.Н., Касьянова И.В., Породенко Е.В., Траскин В.Ю. Рекристаллизационная ползучесть хлорида натрия в растворах различного состава // Коллоидн. журн. 2008. Т.70. С.669-679.
2. Ruiz-Agudo E., Di Tommaso D., Putnis, C.V., de Leeuw N.H. and Putnis A. Interactions between organophosphonate-bearing solutions and {1014} calcite surfaces: An AFM and first principles molecular dynamics study. // Crystal Growth and Design. 2010. V. 10. P. 3022-3035.

**Синтез и электрохимические свойства [5,6]-метанофуллерена  $C_{70}(CF_3)_8[C(PhOMe)_2]$**

**Галаничева Евгения Павловна**

*Студентка*

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: evgenia\_g1801@mail.ru*

В настоящее время фуллерены и их производные широко используются в системах преобразования солнечной энергии. Наибольшее распространение получили метанофуллерены, в частности, [6,6]-фенил- $C_{60}/C_{70}$ -метиловый эфир бутановой кислоты (т.н. PC<sub>60</sub>BM и PC<sub>70</sub>BM), а также различные бис-алкоксидифенилметанофуллерены  $C_{61}$ -DPM-*n* и  $C_{71}$ -DPM-*n*, которые используются для создания солнечных батарей, работающих с КПД 2.3–5.5% [1]. Одним из путей дальнейшего развития этой области является поиск новых альтернативных электроноакцепторных производных фуллеренов. В связи с этим перспективными объектами исследований являются трифторметильные производные фуллеренов, в которых введение фторсодержащих групп приводит, в большинстве случаев, к увеличению электроноакцепторности по сравнению с нефункционализированными фуллеренами. Кроме того, было показано, что значение сродства к электрону трифторметилфуллеренов зависит не только от количества присоединенных групп  $CF_3$ , но и от мотива их расположения на фуллереновом каркасе [2]. Целью данной работы стало получение аналога  $C_{71}$ -DPM-1 на основе трифторметильного производного фуллерена  $C_{70} - C_{70}(CF_3)_8$  симметрии  $C_s$  и изучение его электрохимических свойств.

Аналог  $C_{71}$ -DPM-1 получали по реакции [2+1] – циклоприсоединения к  $C_s$ - $C_{70}(CF_3)_8$  [3]. Реакционная смесь, полученная при нагревании в результате взаимодействия  $C_{70}(CF_3)_8$  с тозилгидразоном 4,4'-диметоксибензофенона в присутствии основания ( $K_2CO_3$ ) и межфазного катализатора (18-краун-6), была исследована методом ВЭЖХ. Продукт моноприсоединения был выделен методом полупрепаративной ВЭЖХ и охарактеризован методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$  и методом РСА. С помощью квантово-химических расчетов было доказано наличие одного доминирующего моноаддукта в полученной смеси, для чего были рассчитаны относительные энергии образования всех возможных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8[DPM-1]$  методом функционала плотности (PBE/TZ2P). Было изучено электрохимическое поведение полученного метанофуллерена  $C_{70}(CF_3)_8[DPM-1]$ , изучены электрохимические потенциалы.

1. Peet J., Kim J.Y., Coates N.E., Ma W.L., Moses D., Heeger A.J., Bazan G.C. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. // Nature Mat. 2007. V. 6. P. 497–500.
2. Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characterization, and DFT Study of Seventeen  $C_{70}(CF_3)_n$  Derivatives ( $n=2, 4, 6, 8, 10, 12$ ). // Chem. Eur. J., 2008, vol.14, p.107–121.
3. Gomez R., Segura J.L. Synthesis of a p-conjugated oligomer–fullerene dyad through a versatile [6,6]diphenylmethanofullerene carboxylic acid. // Tetrahedron. 2009. V. 65. P. 540–546.

**Сорбционные свойства тонких пленок фосфорсодержащих дендримеров по отношению к летучим органическим соединениям**

**Герасимов Александр Владимирович**

*Научный сотрудник*

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

*E-mail: Alexander.Gerasimov@ksu.ru*

Материалы, используемые в настоящее время в качестве рабочих покрытий в массочувствительных сенсорах, обладают рядом недостатков. Так, клатратообразующие соединения, в частности, каликсарены, несмотря на высокую селективность, не обладают приемлемой обратимостью связывания субстратов. Полимерные материалы, ниже точки стеклообразного перехода, напротив, обладают достаточной обратимостью, но низкой селективностью связывания аналитов. Использование для этой цели стеклообразных полимеров является затруднительным в связи с длительными релаксационными процессами, сопровождающими процесс регенерации их рабочих характеристик.

Более привлекательными рецепторами в этом отношении могут быть дендримеры. Наличие сверхразветвленной структуры с внутренними полостями должно обеспечивать повышенную селективность, хорошее сродство и высокую чувствительность рецептора к субстрату. В настоящей работе с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов (QCM) были изучены рецепторные свойства нанослоев фосфорсодержащего дендримера с ядром  $>P(S)-$ , повторяющимися фрагментами  $n-(O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$  и концевыми группами  $n-(O-C_6H_4-CHO)$ , первого ( $G_1$ ), второго ( $G_2$ ), третьего ( $G_3$ ) и четвертого ( $G_4$ ) поколений, по отношению к парам 30 различных летучих соединений.

С помощью совмещенного метода термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газообразных продуктов (МС) были определены параметры термической стабильности исходных порошков дендримеров.

Обнаружено, что для фосфорорганических дендримеров характерно нелинейное изменение сорбционных и теплофизических свойств с ростом поколения, различный эффект исключения по размеру для различных гомологических рядов сорбатов, а также хорошее сочетание селективности и обратимости связывания.

Возможность получения сенсорного покрытия с воспроизводимой структурой поверхности была показана с помощью атомно-силовой микроскопии.

Для удаления некоторых гостей из слоя рецептора была разработана методика замены одного гостя на другой, обладающий хорошей обратимостью связывания. Эффективность этой методики была подтверждена с помощью ИК-микроспектроскопии.

В ходе анализа рецепторных свойств изученных дендримеров по отношению к летучим соединениям были найдены простые соотношения типа «структура-свойства». Полученные зависимости имеют более регулярный характер по сравнению с наблюдаемыми для клатратообразующих рецепторов, таких как каликсарены. В этом отношении изученные дендримеры представляют собой особый тип рецепторов, сочетающих в себе регулярный эффект исключения по размеру, характерный для сшитых полимеров или осушенных белков, но без заметной пластификации, что характерно для молекулярных макроциклических рецепторов – каликсаренов.

Различия в селективности связывания изученными дендримерами являются достаточными для создания массива сенсоров, позволяющего эффективно распознавать индивидуальные пары различных органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке BRNE (REC-007), РФФИ № 11-03-01215.

Изучение карборановых комплексов рутения с применением метода циклической вольтамперометрии

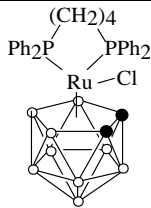
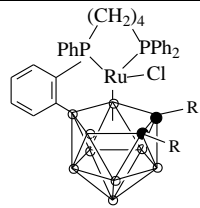
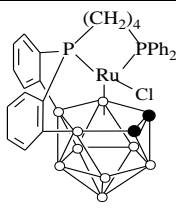
Гераськина Е.В., Гришин И.Д.

студент

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
e-mail: [geraskinaev@mail.ru](mailto:geraskinaev@mail.ru)

Проведено электрохимическое исследование ряда апробированных в полимеризации комплексов рутения, с целью установления зависимости между строением соединения, значением его окислительно-восстановительного потенциала и способностью выступать агентом контролируемой радикальной полимеризации. Структура объектов исследования, а также значения окислительно-восстановительных потенциалов металлокомплексов, полученных при анализе циклических вольтамперограмм соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структура и электрохимические характеристики парамагнитных *клозо*-карборановых комплексов рутения.

Структура комплекса				
	<b>1</b>	<b>2: R = H</b>	<b>2a: R = CH<sub>3</sub></b>	<b>3</b>
$E_p[\text{Ru}]$ относительно $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , мВ	-293	-335	-456	-396
$E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , мВ	413	418	409	404

Проведенный анализ показал, что рассматриваемые рутенакарбораны претерпевают обратимый окислительно-восстановительный переход в диапазоне  $-290 \div -460$  мВ относительно потенциала окисления ферроцена.

Установлено, что введение в  $\text{C}_2\text{B}_9$ -*нидо*-карборановый лиганд метильных заместителей приводит к уменьшению потенциала окисления (соединения 2 и 2a). Наблюдаемый эффект хорошо объясняется донирующим эффектом метильных групп.

Образование в молекуле парамагнитных *клозо*-рутенакарборанов орто-борированных связей между фенильным кольцом дифосфина и карборановым фрагментом сопровождается последовательным уменьшению значения электродного потенциала. Данный факт свидетельствует о возрастании электронной плотности на атоме металла, обусловленным увеличением перекрывания орбиталей атомов фосфора и рутения.

В целом результаты исследований хорошо коррелируют с ранее полученными сведениями [1] о каталитической активности комплексов рутения в ATRP, согласно которым комплексы с орто-циклоборированными фрагментами в своей структуре являются более эффективными катализаторами полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

#### Литература

1. Grishin, I.D.; D'yachihin, D.I.; Piskunov, A.V.; Dolgushin, F.M.; Smol'yakov, A.F.; П'ин, М.М.; Davankov, V.A.; Chizhevsky, I.T.; Grishin, D.F. Carborane Complexes of Ruthenium(III): Studies on Thermal Reaction Chemistry and the Catalyst Design for Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate // Inorg. Chem. 2011, V. 50. № 16. p. 7574-7585.

**Влияние концентрации соляной кислоты на выделение ионов натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с сульфокатионообменной профилированной мембраной**

**Голева Елена Алексеевна, Чегерева Кристина Леонидовна**

*Аспирант, студент*

*Воронежский государственный университет, химический факультет, Воронеж, Россия*

*E-mail: [vorobjeva\\_ea@mail.ru](mailto:vorobjeva_ea@mail.ru)*

Показана возможность селективного извлечения ионов натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с сульфокатионообменной мембраной МК-40. Выявлены условия, обеспечивающие высокую селективность и интенсивность массопереноса ионов натрия из смеси с биполярными ионами фенилаланина через катионообменную мембрану в диффузат, содержащий соляную кислоту.

В качестве объектов исследования выбрали сульфокатионообменную мембрану МК-40П с геометрически неоднородной поверхностью, хлорид натрия и неполярную ароматическую аминокислоту фенилаланин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропановая кислота). Доннановский диализ выполняли, используя двухсекционный проточный термостатируемый диализатор. Исследуемый раствор (диализат) подавался в секцию 1 со скоростью  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м/с, а через секцию 2 пропускали растворы соляной кислоты (диффузат) разных концентраций со скоростью  $5,8 \cdot 10^{-4}$  м/с. Все эксперименты были проведены в стационарных условиях. Концентрацию натрия определяли методом фотометрии пламени, концентрацию аминокислоты - методом абсорбционной спектроскопии.

При Доннановском диализе ион металла переходит через катионообменную мембрану из исходного раствора в поток диффузата, а ионы водорода кислоты переносятся в противоположном направлении. Для выявления условий, обеспечивающих высокую интенсивность процесса, было изучено влияние концентрации соляной кислоты в диффузате на скорость переноса ионов натрия из индивидуального раствора через мембрану в водородной форме. Установлено, что с увеличением концентрации соляной кислоты в диффузате перенос ионов натрия увеличивается, а стационарное состояние наступает быстрее. Увеличение концентрации соляной кислоты в диффузате в сто раз вызывает увеличение скорости массопереноса ионов натрия в шестнадцать раз.

Возможность селективного извлечения хлорида натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с профилированной сульфокатионообменной мембраной МК-40 была проанализирована при сравнительном переносе компонентов из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов. Установлено, что потоки как фенилаланина, так и ионов натрия, из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов через мембрану увеличиваются с увеличением концентрации соляной кислоты в диффузате. Причиной увеличения потока аминокислоты является закисление раствора вследствие диффузии соляной кислоты в секцию диализата. Протонирование биполярных ионов аминокислоты водородными ионами увеличивает скорость массопереноса, так как катионы аминокислоты более легко, чем биполярные ионы, диффундируют в фазе мембраны (эффект «облегчённой» диффузии).

Максимум эффективности разделения наблюдался в диапазоне концентраций соляной кислоты 0,1-0,5 М, когда конкурентный перенос катионов фенилаланина, возникающих вследствие протолиза биполярных ионов аминокислоты в растворе и мембране, еще мал. Установлено, что при диализе эквимольных смесей эффективное выделение ионов натрия наблюдалось при концентрациях соляной кислоты превышающих  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М. Уменьшение концентрации соляной кислоты в диффузате вызывало конверсию селективности, когда поток аминокислоты имел более высокие значения по сравнению с потоком минерального иона, а коэффициент разделения имеет значения меньше единицы.



Электрохимическая полимеризация азометинов NO- и N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-типа

Голяков А.М., Суслов С.С., Шпилёв А.Л.

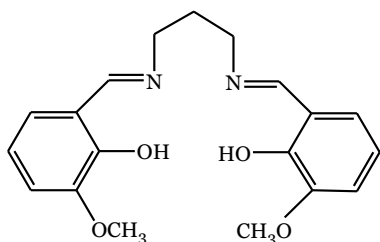
Аспирант 3 г/о, студенты

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
факультет химии, Россия, Санкт-Петербург

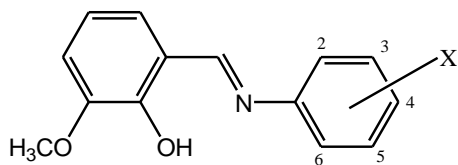
himic617anita@bk.ru

Изучение процессов электрохимической полимеризации ароматических оснований Шиффа представляет большой интерес, поскольку их полимерные формы сочетают в себе набор уникальных свойств: электропроводность, фоточувствительность, электрохромные и сенсорные свойства.

В работе приведены результаты изучения электрохимической полимеризации в ацетонитрильных растворах ароматического диимина N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-типа – N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамин [H<sub>2</sub>(msalpn-1,3)] и азометинов NO-типа на основе *o*-ванилина и различных производных анилина (соединения I–III).



H<sub>2</sub>(msalpn-1,3)



I – X = H; II – X = 2 –OCH<sub>3</sub>; III – X = 3, 4 –OCH<sub>3</sub>

Электрохимическое окисление H<sub>2</sub>(msalpn-1,3) в ацетонитрильном растворе на платиновом электроде приводит к формированию проводящей полимерной пленки поли-H<sub>2</sub>(msalpn-1,3). Образование поли-H<sub>2</sub>(msalpn-1,3) происходит по катион-радикальному механизму за счет образования ковалентных С–С связей между

фенильными фрагментами. Исходное соединение и его полимерные формы исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). Методом РФЭС

установлен одноэлектронный характер окисления/восстановления полимеров по числу противоионов фонового электролита, приходящихся на один мономерный фрагмент. Редокс процессы с участием поли-H<sub>2</sub>(msalpn-1,3) сопровождаются обратимыми изменениями в системе сопряжения полимера, связанными с внутримолекулярным переносом протона гидроксигруппы на атом азота иминогруппы.

Предполагается, что исследуемые соединения I–III полимеризуются по аналогичному механизму. При их электрохимическом окислении в ацетонитрильном растворе на поверхности Pt-электрода образуются окрашенные пленки. На основе данных ЦВА сделан вывод о том, что полимеры на основе иминов I и III обладают наименьшей стабильностью. Азометин I содержит один донорный заместитель, и образующийся катион-радикал характеризуется значительной делокализацией электронной плотности, не благоприятствующей процессу полимеризации. Три метоксильные группы в соединении III вероятно оказывают стерическое влияние на вторичное структурирование полимера – уменьшается степень π–π-взаимодействия фрагментов полимерных цепей, что затрудняет перенос заряда в полимере по прыжковому механизму. Полимер на основе азометина II наиболее стабилен, о чем свидетельствуют значения коэффициентов диффузии заряда ( $D_{ct}$ ), полученные для каждого полимера ( $2.54 \cdot 10^{-14}$ ,  $1.64 \cdot 10^{-11}$  и  $6.92 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с соответственно), и данные ЦВА. Вычисленные значения  $D_{ct}$  подтверждают тот факт, что полимер на основе иминов II характеризуется наибольшей скоростью переноса заряда в электролитной среде.

Показана определяющая роль фенольного кислорода при образовании катион-радикалов как первичных продуктов электроокисления оснований Шиффа, а также при генерации носителей заряда в полимерной фазе.

**СОРБЦИЯ Am(III) И Eu(III) НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОСФЕР ОКСИДА ТИТАНА (TiO<sub>2</sub>)**

**Грачева Н.Н.**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: nadigra91@yandex.ru*

В результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и испытаний ядерного оружия в окружающую среду поступают трансурановые элементы. Для определения факторов, влияющих на миграционное поведение радионуклидов в окружающей среде, необходимо исследовать сорбционное поведение ионов актинидов на поверхности вмещающих пород и коллоидных частиц, присутствующих в растворе. В данной работе исследовалась сорбция на поверхности диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), который существует в виде трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита. Все они встречаются в природе в виде минералов.

Целью работы является исследование сорбционного поведения Am(III) и Eu(III) на различных образцах TiO<sub>2</sub> и агрегативной устойчивости этой коллоидной системы. На данном этапе работы были поставлены следующие задачи: получение изотерм сорбции и значений предельной величины сорбции Am(III) для различных образцов диоксида титана, исследование влияния концентрации радионуклида на сорбцию и ζ-потенциал суспензии.

В работе исследовали два образца TiO<sub>2</sub>, которые были получены гидролизом алкоголята титана. Один из образцов был подвергнут гидротермальной обработке при температуре 170°C в течении 1 часа, что привело к изменению кристаллического состава и пористости образца. В работе исследовалась кинетика сорбции Am(III) на поверхности TiO<sub>2</sub> и зависимость сорбции Am(III) от pH. Было показано, что при высокой степени насыщения поверхности в сорбции участвуют поры. Зависимость сорбции Am(III) от pH на образце TiO<sub>2</sub>, подвергнутом гидротермальной обработке, сдвинута в область более высоких pH раствора. Это может быть связано с изменением кристалличности образца.

Были получены изотермы сорбции Am(III) на TiO<sub>2</sub> при pH 4,0 и 4,5 при различных концентрациях Am, которые были описаны с помощью уравнений Ленгмюра. В результате этого были рассчитаны значения предельной величины сорбции для обоих исследуемых образцов диоксида титана. Близкие значения предельной величины сорбции для различных образцов говорят о малом изменении сорбционных свойств поверхности в результате гидротермальной обработки микросфер TiO<sub>2</sub>.

Для определения возможных путей миграции радионуклидов в окружающей среде важно исследовать их влияние на устойчивость коллоидных суспензий минеральных частиц, на которых происходит их сорбция. Для этого мы проводили измерения ζ-потенциала частиц диоксида титана до и после обработки. В результате было установлено, что при сорбции Eu(III) на поверхности TiO<sub>2</sub> выше 10<sup>-2</sup> моль/г ζ-потенциал частиц увеличивается, что приводит к увеличению агрегативной устойчивости исследуемой коллоидной суспензии.

**Люминесцентные свойства солей, построенных из аниона 3-циано-4-дицианометилен-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата и неорганических катионов**

**Гурский С.И., Тафеенко В.А.**

*Аспирант 3 г.о., доц., к.х.н.*

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

*E-mail: stanislav.gurskiy@gmail.com*

Физические свойства органических и металлоорганических соединений определяются электронным строением молекул и межмолекулярными контактами кооперативной природы. Следовательно, задачу получения веществ с определенными свойствами, условно, можно разделить на два направления:

-синтез молекул с определенным электронным строением и/или

-упаковка молекул определенным образом для получения искомым макросвойств.

На примере солей органического аниона 3-циано-4-дициано-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата ( $\text{HA}^-$ ) показана принципиальная возможность варьирования как длины волны максимума спектра люминесценции аниона (в пределах от УФ до красной области спектра) так и интенсивности излучения аниона [1-4] путем изменения межмолекулярных взаимодействий ( $\pi$ - $\pi$  стэкинг, водородная связь, координационная связь с катионом переходного металла).

Исследования [2, 3] показали, что в кристалле сокращение расстояния между соседними анионами  $\text{HA}^-$  в стопке вызывает батохромный сдвиг максимума спектра люминесценции; в растворе увеличение диэлектрической проницаемости растворителя вызывает батохромный сдвиг максимума спектра люминесценции.

В кристалле координация с катионами металлов  $d$ -ряда с частично занятой  $d$ -оболочкой ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) вызывает тушение люминесценции  $\text{HA}^-$ , тогда как при координации с катионами с заполненной  $d$ -оболочкой ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) люминесценция аниона сохраняется. В растворе в ацетонитриле добавление  $\text{Cu}^{2+}$  к  $\text{HA}^-$  вызывает 100-кратное увеличение интенсивности люминесценции раствора без смещения положения максимума спектра люминесценции. Добавление катионов других металлов  $d$ -ряда ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) не оказывает существенного влияния на спектр люминесценции  $\text{HA}^-$ . На основании данных электроспрей-масс-спектрометрии, квантово-химических расчетов и литературных данных предложена модель, объясняющая усиление интенсивности люминесценции  $\text{HA}^-$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  [4].

#### **Литература**

1. Tafeenko V.A., Panin G.N., Baranov A.N., Bardasov I.N., Aslanov L.A. Luminescent properties of three structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olate and cadmium // Acta Cryst. 2007. C63. m541-m547.
2. Tafeenko V.A., Gurskiy S.I., Baranov A.N., Kaisarova T.V., Aslanov L.A. Luminescence properties of three structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olate and alkaline metals (Na, K and Rb) // Acta Cryst. 2009. C65. m52-m55.
3. Tafeenko V.A., Gurskiy S.I., Fazylbekov M.F., Baranov A.N., Aslanov L.A. Luminescence properties of the structure built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olate and caesium(I) // Acta Cryst. 2010. C66. m32-m34.
4. Gurskiy S.I., Tafeenko V.A. The luminescent properties of structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-olate and copper(I,II) cations // CrystEngComm. 2012. DOI: 10.1039/C2CE06238K.

**Пористая структура активированного терморасширенного графита**

*Добровольская З.А.*

*Аспирант*

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

*E-mail: goodwillson@yandex.ru*

На сегодняшний день терморасширенный графит (ТРГ), легкий пеноподобный углеродный материал, широко распространен в производстве уплотнительных материалов [1]. Способности ТРГ к сорбции, газоразделению и другие свойства делают его объектом для различных исследований. ТРГ может быть использован в качестве сорбентов, разделительных мембран, электродов в электрических конденсаторах и т.д. Однако, существенным недостатком ТРГ в сравнении, например, с активированными углями является плохо развитая пористая структура [2]. Поэтому активации пористой структуры ТРГ является весьма актуальной задачей. Целью настоящей работы является разработка методики активации пористой структуры ТРГ [3, 4].

Первый использованный нами метод – парогазовая активация. Ей были подвергнуты два вида ТРГ: химически и электрохимически синтезированные ТРГ. Химический ТРГ был получен из нитрата графита II ступени путем гидролиза с последующим вспениванием при 900 °С. Электрохимический ТРГ был синтезирован путем анодного окисления графита в разбавленной азотной кислоте с последующим гидролизом и вспениванием при 400 °С и 900 °С. Активация ТРГ осуществлялась водяным паром, подававшимся через образцы при температурах 600 и 800 °С в течение 1-8 часов.

Морфология образцов активированного ТРГ была исследована методами КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбцией азота. Парогазовая активация при 800 °С привела к частичному сгоранию образцов, развития пористой структуры не произошло. Возможность развить пористую структуру ТРГ путем активации при 600 °С показана только для образцов ТРГ, синтезированных электрохимически. Площадь удельной поверхности одного из образцов, возросла на 28 % с 81 м<sup>2</sup>/г до 104 м<sup>2</sup>/г (за 4 часа активации).

Данные СЭМ свидетельствуют об изменении поверхности образцов, появлении многочисленных дефектов. Процесс активации провоцирует образование дополнительного количества аморфного углерода.

Таким образом, можно сделать вывод, что парогазовая активация ведет к развитию пористой структуры образцов ТРГ, полученных электрохимическим путем.

Второй способ активации, использованный нами, – химическая активация (сплавление со щелочью в инертной атмосфере при 800 °С в течение 1-6 часов) [3]. Ей были подвергнуты те же образцы, что и в первом случае, однако теперь развитие пористой структуры наблюдалось даже для химических образцов ТРГ. Так, поверхность одного из образцов увеличилась в 1,5 раза с 19 м<sup>2</sup>/г до 30 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, нами предложены методики активации ТРГ двумя методами, исследована пористая структура активированных образцов.

### **Литература**

1. Киршнек Р. Уплотнительные системы на основе графита.// Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2000, №8, с. 31-33.
2. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы.// М.: Энергия, 1979, с. 318.
3. Ahmadpour, A. and Do, D.D. The Preparation of Active Carbons from Coal by Physical and Chemical Activation.// Carbon, 1996, V. 34, P. 471.
4. Chung, D.D.L. Review: Exfoliation of Graphite.// Journal of Materials Science, 1987, V. 22(12), P. 4190–8.

**Ионная ассоциация гексацианоферрата диквата в системе вода–глюкоза-глицин.**

**Жидкова Мария Николаевна**

Аспирант

ГБОУ ВПО Московский Городской Педагогический Университет,

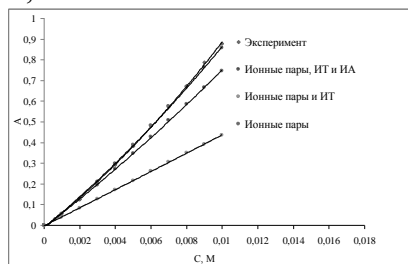
Институт естественных наук, Москва, Россия

E-mail: zhidkovam@list.ru

Изучено образование ионных пар  $Dq^{2+}, [Fe(CN)_6]^{4-}$  в системе вода - глюкоза - глицин методом Косовера [1], модифицированным для анализа 2:1 электролитов. В качестве рабочего использовали уравнение:  $2C_0^2/FA = ((C_0(2+\alpha))/F) \cdot 1/\epsilon + 1/K^0\epsilon$ . Анализ данных ЭСП проводили для диапазона концентраций  $Dq_2[Fe(CN)_6]$  0,0003-0,0008М.

Используя полученную величину  $\epsilon = 60,7$  ионной пары для водного раствора провели моделирование концентрационной зависимости  $A$  в максимуме полосы внешнесферного переноса заряда (OSCT) в области до 0,01 М. Расчет концентраций ионных пар проводили на основе уравнения Фуосса:  $K^0 = 4\pi Na^3/3000 \cdot \exp(-z_1z_2e^2/D_s kT) \exp(z_1z_2e^2K/D_s kT(1+Ka))$ .

Полученная зависимость совпадает с экспериментальными данными только для разбавленных растворов. Считая, что в системе образуются ионные тройники линейного строения  $2Dq^{2+}, [Fe(CN)_6]^{4-}$  (ИТ) и более сложные агрегаты (ИА, димеры ионных тройников), а также принимая для этих ассоциатов формальное значение  $\epsilon = 130$  л/(моль·см) [2] в расчете на концентрацию гексацианоферрата диквата, получаем сходство с экспериментом до 0,008 моль/л.



Показано, что, в водных растворах, содержащих глюкозу и глицин в соотношении 5,13:1 ( $D_s = 78,5$ ), экспериментальные данные совпадают с расчетными при учете эффекта исключенного объема. В глюкозных растворах  $Dq_2[Fe(CN)_6]$  при малых концентрациях глюкозы ( $c < 2$  М) ионные ассоциаты сольватированы преимущественно водой, при более высоких концентрациях - смешанным растворителем. В глициновых растворах ионные ассоциаты сольватированы смешанным растворителем даже при малых концентрациях глицина.

Здесь:  $C_0$  – общая концентрация соли,  $F$  – коэффициент активности,  $A$  – оптическая плотность в максимуме OSCT,  $\alpha$  – кажущаяся степень ассоциации по первой ступени,  $K^0$  – константа устойчивости ионной пары (л/моль),  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы OSCT,  $N$  – число Авогадро,  $a = 6,1 \text{ \AA}$  – контактное расстояние,  $z_1, z_2$  – заряды взаимодействующих ионов,  $e$  – элементарный заряд,  $k$  – константа Больцмана,  $T = 298\text{K}$  – абсолютная температура,  $D_s$  – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Hemmes P., Constanzo J.N., Jordan F. // J.Phys.Chem. 1978. Vol. 82. P. 387.

Kotov V.Yu, Laurinavichute V.K., Tsarevskii I.I. // Mendeleev.Commun 2007.Vol.17.P. 100.

**Исследование динамики возникновения гидродинамической неустойчивости в стратифицированной электромембранной системе при высокоинтенсивных токовых режимах**

**Жильцова Анна Владимировна**

Аспирант

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,

химический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru

Идентификация реальных механизмов переноса в электромембранных системах и их количественное описание возможно лишь в том случае, когда экспериментальное определение электрохимических характеристик сопровождается визуализацией гидродинамических явлений на межфазной границе. Задачи данной работы – исследование динамики возникновения и развития гидродинамической неустойчивости в условиях сильно неравновесных режимов электромембранного переноса и измерение скорости переноса возмущений в гидродинамических потоках у поверхности мембран.

Эксперименты были проведены в семисекционном электродиализаторе. Исследуемая центральная секция состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную.

Визуализацию гидродинамической картины течения проводили интерферометрическим методом. В секцию ячейки подавали растворы исследуемых веществ, содержащие частицы алюминиевой пудры или канифоли во взвешенном состоянии. Скорость течения в локальной точке определяли, измерив время прохождения частицей отрезка пути с учетом предварительно снятого масштаба.

Расположение мембранной системы в гравитационном поле Земли при устойчивой стратификации не предполагало развития конвективной неустойчивости на межфазной границе, однако, при полуторакратном превышении величины предельного диффузионного тока были зафиксированы флуктуации интерференционных полос (рис.1а), что свидетельствовало о электроконвективном механизме гидродинамической неустойчивости.

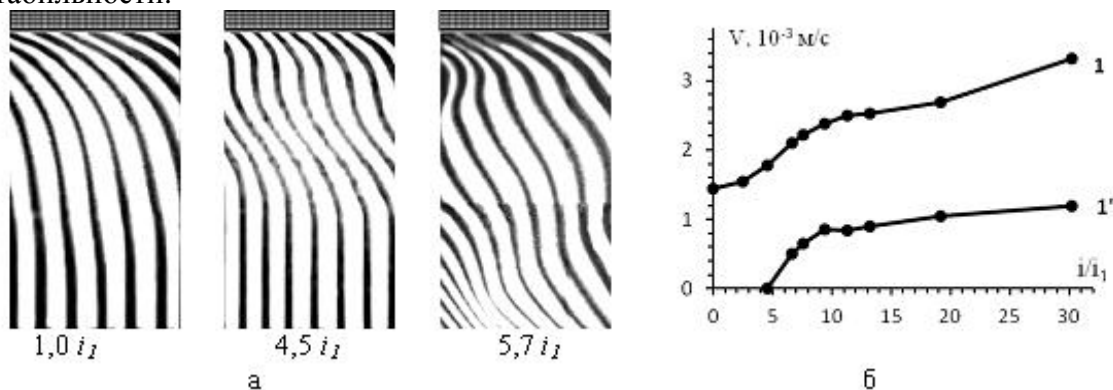


Рис. 1. Влияние плотности тока на интерференционную картину (а); продольная -  $V_y$  (1) и поперечная -  $V_x$  (1') составляющие гидродинамических пульсаций скорости (б) в растворе на границе с мембраной МК-40 при устойчивой стратификации;  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  ( $Re=2$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  (0,64L).

Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 показало, что величины нормальной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставимы со скоростью подачи раствора в мембранный канал. Экспериментально измеренные значения при высокоинтенсивных токовых режимах составили  $V_y \leq 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  и  $V_x \leq 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$  (рис. 1б).

**Физико-химическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах ураносиликатов ряда  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  ( $M^{III} - La-Lu, Y$ )**

*Захарычева Н.С.*

*Аспирант*

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

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

Исследовано состояние ураносиликатов ряда  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  ( $M^{III} - La-Lu, Y$ ) в водных растворах в интервале pH от 0 до 14. Установлены интервалы кислотности, в которых соединения сохраняют свой состав и строение, идентифицированы продукты конверсии ураносиликатов, определена растворимость  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ . С помощью аппарата равновесной термодинамики проведено полное количественное описание физико-химических процессов в системах «водный раствор — донная фаза», позволяющее моделировать поведение указанных соединений урана в различных условиях.

Проведенные исследования показали, что наиболее существенное влияние на гидролитическую устойчивость соединений данного ряда оказывает кислотность водного раствора. Ураносиликаты, в целом, устойчивы к воздействию водных растворов и сохраняют свою структуру в широком интервале кислотности от pH 4 до 10-12. Деструкция  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  происходит в кислых средах при  $pH < 4$  с образованием аморфного оксида кремния. В щелочных средах при pH 10-12 структура соединений также начинает разрушаться из-за образования менее растворимых гидроксидов редкоземельных элементов и в сильно щелочных средах они полностью конвертируют в  $M^{III}(OH)_3$ . Уран при этом остается в твердой фазе в виде  $Na_2U_2O_7$ . Образование труднорастворимых соединений вторичного происхождения, таких как  $SiO_2$ ,  $M^{III}(OH)_3$ ,  $Na_2U_2O_7$ , установлено сопоставлением рентгенограмм донных фаз, прокаленных при температуре 1000 °С, с набором рентгеновских максимумов отражения соответствующих соединений.

Растворимость  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  изменяется на несколько порядков от  $10^{-7}$  М в нейтральных и слабощелочных растворах до  $10^{-3}$  М в кислых и сильно щелочных средах. В целом устойчивость ураносиликатов трехвалентных элементов возрастает в ряду от производных La к производным Gd и далее изменяется незначительно, что обусловлено структурным подобием исследуемых соединений и близостью свойств межслоевых атомов  $M^{III}$ .

На основании экспериментальных данных для исследованных соединений урана разработаны количественные физико-химические описания, характеризующие состояние системы «кристаллическая фаза  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  – водный раствор» и учитывающие как гетерогенный процесс растворения, так и гомогенные равновесия, в которых уран (VI), кремний (IV) и M(III) участвуют в виде различных ионно-молекулярных форм. С использованием предложенного описания по данным о растворимости ураносиликатов редкоземельных элементов в воде рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения. Величины констант всех исследуемых ураносиликатов различаются менее чем на три порядка. Полученные константы равновесия реакций растворения использованы для расчета функций Гиббса образования исследуемых соединений. В рамках предложенного физико-химического описания рассчитаны кривые растворимости, построены диаграммы состояния урана (VI), кремния (IV) и элементов M (III) в растворах и равновесных твердых фазах. Расчетные диаграммы позволили оценить состав насыщенных водных растворов труднорастворимых соединений  $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ , выяснить химизм процессов растворения ураносиликатов, а также объяснить некоторые особенности исследуемых гетерогенных систем.

Рентгенографический и рентгенофлуоресцентный анализ донных фаз, анализ водных растворов выполнены на приборах фирмы SHIMADZU

**Влияние температуры и состава на коагуляционные свойства солей алюминия**

**Зыгмант Алеся Владимировна**

*Магистрант*

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*E-mail: grinshpan@bsu.by*

В настоящее время существует широкий круг коагулянтов разной химической природы, однако не существует четких рекомендаций по выбору того или иного реагента для проведения очистки воды в различных температурных условиях.

Проведено исследование поведения различных коагулянтов: сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  и гидроксохлоридов алюминия с относительной основностью 33 %, 67 %, 80 % и 83 %, - при температурах 2; 7; 20; 30 °С. Относительная основность коагулянтов определяется как отношение количества ОН-групп в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия, умноженному на валентность алюминия [1].

При различных температурах коагулянты с одинаковой относительной основностью демонстрировали сходное поведение и характеризовались близкими конечными результатами. При низких температурах (2 и 7 °С) наиболее эффективными были коагулянты с относительной основностью 67 % (брутто-формула  $Al(OH)_2Cl$ ), в то время как при температурах 20-30 °С более интенсивно процесс коагуляции протекал в присутствии высокоосновных соединений (относительная основность 80-83 %,  $Al_5(OH)_{12}Cl_3$ ,  $Al_2(OH)_5Cl$ ).

При 20 °С довольно эффективным также оказался сульфат алюминия. Это согласуется с литературными данными [2] о том, что сульфат алюминия предпочтительно применять для очистки природной воды в теплый период года.

Как известно, основность определяет также степень содержания низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений алюминия в составе коагулянта [1]. С повышением основности увеличивается содержание высокомолекулярной фракции, что приводит к образованию коагуляционных структур с меньшей плотностью.

Скорость седиментации определяется следующей формулой [3]:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta},$$

где  $u$  – скорость седиментации;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  – плотность частиц;  $\rho_0$  – плотность среды;  $r$  – радиус частиц;  $\eta$  – вязкость среды. При снижении температуры и, следовательно, увеличении вязкости среды частицы, образованные коагулянтном с высокой относительной основностью, осаждаются медленнее, чем коагуляционные структуры коагулянтов с меньшими значениями основности.

Следовательно, относительная основность является важнейшим фактором, определяющим поведение коагулянтов при различных температурах, и может применяться в качестве критерия подбора коагулянта для проведения процесса очистки воды в то или иное время года.

### **Литература**

1. Гетманцев С.В. Особенности механизма коагуляции и строения полиоксихлорида алюминия. М.: ВСТ. 2003.
2. Куренков В.Ф., Hartan Н.Г., Лобанов Ф.И. . Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002, №11. С. 31-40.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1988.



**Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислых растворов**

**Калинин Александр Юрьевич**

*Аспирант*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт, Томск, Россия*

*E-mail: ampiko@mail.ru*

Уникальные свойства рения в условиях развития авиаракетно-космической техники, производства катализаторов и жаропрочных сплавов определяют его растущую тенденцию потребления в мире.

Изучение дополнительных источников и технологий получения рения открыло возможность его попутного извлечения при сорбционной переработке сернокислых растворов подземного выщелачивания урана, содержащих этот редкий металл.

В настоящее время в качестве одного из наиболее эффективных сорбентов в технологии переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана месторождений Чу-Сарысуйской, Сырдарьинской рудоносных провинций (республика Казахстан), является макропористый анионит Ambersep 920U («Rohm and Haas Company») на основе макропористого поперечно сшитого полистирола. Перренат анион сорбируется ионитом совместно с ураном, обладая высоким сродством к сильноосновным анионитам.

Целью работы послужило определение кинетических характеристик сорбента Ambersep 920U при сорбции рения из сернокислых растворов в интервале температур 298÷318 К.

Для исследования кинетики процесса ионного обмена использовали метод ограниченного объема [2]. Исследования кинетических характеристик ионита Ambersep 920U проводили из сернокислых растворов pH=2, имитирующих по концентрации серной кислоты продуктивные растворы подземного выщелачивания урана. Для получения интегральных кривых сорбции рения анионитом использовали раствор с исходной его концентрацией 35 мг/дм<sup>3</sup>. Равновесие в системе устанавливается в течении 300 мин для всех экспериментов, СОВ ионита по рению составила 0,5 ммоль/г. Основное увеличение скорости сорбции ионов, при повышении температуры с 298 до 318 К, заметно в первые 50 мин. эксперимента. Для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции использовали метод прерывания контакта ионита и раствора, в результате эксперимента после прерывания скорость сорбции значительно возросла, такое обстоятельство может быть свидетельством о заметной роли внутренней диффузии. Для дальнейшей оценки механизма кинетики сорбции были построены зависимости  $\ln(1 - F)$  от времени  $t$ ,  $F$  (степени достижения равновесия) от  $t^{0,5}$ , которые оказались характерными для внутридиффузионной кинетики.

Коэффициенты внутренней диффузии определяли по времени полупревращения и по тангенсу угла наклона кривых зависимостей критерия Фурье от времени  $t$  [2]. Значения коэффициентов диффузии рения в анионит Ambersep 920U имеют порядок  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, что характерно для гелевой диффузии неорганических ионов на синтетических органических анионитах [1].

Найденные значения энергии активации меняются от 6,8 до 21,2 кДж/моль с изменением температуры, при этом их значения энергий типичны для ионообменных процессов, протекающих во внутридиффузионной области [2].

Полученные кинетические данные позволяют рекомендовать анионит Ambersep 920U для попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

**Литература**

1. Гельферих Ф. Иониты. – М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1962. – 490 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. –Л.: Химия, 1970.-336 с.

**Ресурсные испытания электрокатализаторов на основе платины для  
среднетемпературных топливных элементов**

**Кондратенко М. С.**

*Аспирант физического факультета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail:kondratenko@polly.phys.msu.ru*

Среднетемпературные фосфорнокислотные топливные элементы (ТЭ) на основе полибензимидазольных (ПБИ) матриц имеют ряд преимуществ по сравнению с низкотемпературными ТЭ на основе мембран типа Nafion и его аналогов. Во-первых, устойчивость платинового катализатора к отравлению различными примесями (например, CO) значительно повышается с ростом температуры, что позволяет использовать в качестве топлива для среднетемпературных ТЭ менее чистый более дешевый водород, получаемый путем реформинга природного газа без глубокой очистки. Во-вторых, среднетемпературные ТЭ, в отличие от низкотемпературных, не требуют дополнительного увлажнения реагентов для поддержания приемлемой проводимости мембраны, что существенно упрощает их устройство.

Основной проблемой на пути коммерциализации ТЭ данного типа является их недостаточная долговременная стабильность, обусловленная процессами деградации мембран и электродов. Платина, находящаяся в каталитическом слое электродов, растворяется в фосфорной кислоте, причем скорость растворения растет с ростом температуры и зависит от потенциала электрода. Часть растворенной платины вновь восстанавливается на поверхности наночастиц катализатора, приводя к увеличению их средних размеров и, соответственно, к уменьшению площади электрохимически активной поверхности катализатора, другая часть платины переосаждается в толще мембраны. Таким образом, с течением времени, эффективность работы электродов значительно снижается. Полимерные материалы (в частности ПБИ), используемые как в качестве матриц для протонпроводящих мембран, так и в качестве связующих компонентов для электродов, могут влиять на скорость растворения металла. Для создания МЭБ с большим ресурсом работы, необходимо иметь точную количественную информацию о влиянии полимера и потенциала электрода на растворимость платины в фосфорной кислоте при повышенных температурах. Однако, согласно литературным данным, эта проблема остается пока детально не изученной.

В настоящей работе мы исследовали растворимость платины в модельных условиях: в фосфорной кислоте при температуре 160 °С (рабочая температура ТЭ) в зависимости от концентрации ПБИ в растворе и от потенциала рабочего электрода в трехэлектродной ячейке с обратимым водородным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали платинированную платину. Концентрацию платины, перешедшей в электролит, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Было установлено, что увеличение концентрации ПБИ в фосфорнокислотном электролите приводит к ускоренному растворению платины. Таким образом, сделан вывод о негативном влиянии ПБИ на долговременную стабильность каталитических платиновых частиц в электродах, что позволяет рекомендовать ограничение количества ПБИ-связующего, вводимого в состав электродов при их изготовлении. По-видимому, целесообразно использование иных связующих и иных регуляторов присутствия фосфорной кислоты в активном слое электродов.

**Новые тушители флуоресценции, содержащие ферроценовое ядро и азогруппу для создания олигонуклеотидных гибридизационных зондов**

**Лукьянова М.А.**

*Магистрант 2 года обучения*

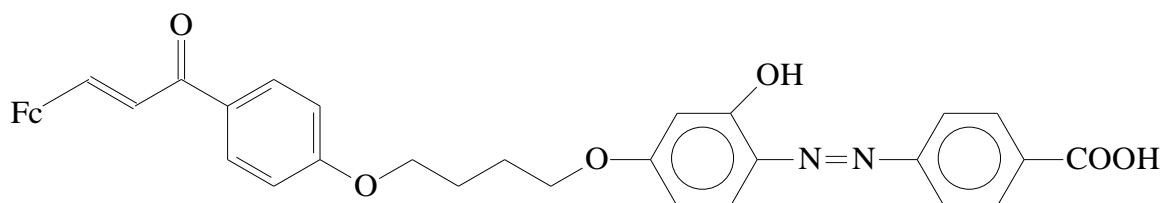
*Башкирский государственный университет,*

*химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: mariya489@yandex.ru*

Полимеразная цепная реакция (ПЦР) в настоящее время нашла широкое применение в молекулярной биологии, генетике, в медицинской практике как метод, позволяющий манипулировать малым количеством нуклеиновых кислот. Наиболее передовым вариантом ПЦР является проведение данного процесса в режиме реального времени, которое требует использования специальных гибридизационных зондов – молекул олигонуклеотидов, меченых флуорофором и тушителем флуоресценции [1]. Для тушения флуоресценции чаще всего используются соединения, содержащие в молекуле активный хромофор, например, азогруппу. Производные ферроцена также широко применяются в люминесцентных системах благодаря высокой стабильности в видимой области спектра.

Ранее нами был осуществлен синтез ряда производных ферроцена и исследована эффективность тушения ими флуоресценции карбоксифлуоресцеина (FAM,  $\lambda_{исп} = 521$  нм), родамина (Rh,  $\lambda_{исп} = 550$  нм) и 5(6)-карбоксиродамина (ROX,  $\lambda_{исп} = 605$  нм) – флуорофоров, наиболее часто используемых в качестве репортерных групп при исследовании нуклеиновых кислот. Однако сравнение соответствующих констант тушения производных ферроцена и используемых на практике тушителей – азокрасителей Dabcyl и группы BHQ показало, что производные ферроцена уступают по эффективности тушения указанным соединениям. Поэтому нами было синтезировано соединение, в котором объединены две хромофорные системы: ферроценовое ядро и азогруппа, что теоретически должно обеспечить более широкую полосу поглощения для конъюгата, величина которой будет зависеть от полос поглощения исходных веществ.



Как и ожидалось, данная диада имеет более широкую полосу поглощения в длинноволновой области, по сравнению с исходными соединениями, но меньший коэффициент экстинкции. Сравнение констант тушения показало, что полученный конъюгат превосходит производные ферроцена по этому показателю. Большая способность к тушению флуоресценции по сравнению с производными ферроцена и наличие электроактивности по сравнению с азокрасителями обуславливает значительный потенциал соединений данного типа в качестве универсальных репортерных групп.

#### **Литература**

1. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение. М.: Мир. 2002.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Рецепторные свойства полиморфных модификаций производного трет-бутилтиакаликс[4]арена в конформации «частичный конус» по отношению к летучим органическим соединениям**

*Лучай К.В., Сафина Г.Д., Зиганшин М.А., Стойков И.И., Антипин И.С., Горбачук В.В.*

*Студент*

*ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им А. М. Бутлерова, Казань, Россия.  
luch-nataliya@yandex.ru*

Новой интересной областью изучения каликсаренов является создание рецептора с управляемыми свойствами.

Целью данной работы было изучение рецепторных свойств замещенного по нижнему ободу трет-бутилтиакаликс[4]арена в конформации «частичный конус» (каликсарен **1**) в системах пареообразный «гость» - твердый «хозяин».

Наличие полиморфных переходов в структуре каликсарена **1** и существование каликсарена в двух полиморфных фазах ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) было показано методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа.

Обнаружено, что свойства различных фаз каликсарена в системах пареообразный «гость» – твердый «хозяин» существенно отличаются. Например, было установлено, что  $\beta$ -фаза каликсарена обладает большей сорбционной емкостью и термической стабильностью по сравнению с  $\alpha$ -фазой. Было показано, что обе фазы изученного каликсарена не образуют стабильных при комнатной температуре клатратов с метанолом и алканами. Установлено, что наиболее термически стабильные клатраты данного каликсарена образуются с неполярными органическими соединениями. Клатрат каликсарена с пиридином обладает максимальной стехиометрией в ряду изученных соединений включения.

Для исследования рецепторных свойств каликсарена в тонких пленках нами были изготовлены пьезоэлектрические сенсоры с каликсареном **1** в качестве рабочего материала.

Сопоставление составов клатратов каликсарена **1** с летучими органическими соединениями, полученных двумя методами позволяют утверждать, что в большинстве случаев состав соединений включения, исследуемых с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов существенно больше.

Анализ соотношения типа «структура-свойство», позволяющий оценить влияние молекулярного размера «гостя» на состав образующихся соединений включения, показал, что наблюдается тенденция падения сорбционной емкости каликсарена **1** с ростом молекулярных размеров «гостя» в гомологических рядах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01215 и Государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 14.740.11.0377.

**Органогели на основе тройной системы вода-АОТ-лимонена для трансмукозальной доставки белка**  
**Майданник Валентин Андреевич**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: valentinchem@gmail.com*

Использование белков в лекарственных веществ фармацевтических целях затруднительно в связи с не оптимизированной доставкой этих веществ в место назначения в организме. Существуют различные способы доставки разработанных фармацевтических средств: перорально (в виде таблеток), трансдермально (через кожу) и трансмукозально (через слизистые оболочки организма). В то время как пероральный метод имеет основное ограничение, связанное с активностью протеолитических ферментов в желудочно-кишечном тракте, которые значительно изменяют свойства доставляемого лекарства, трансдермальный метод подходит только для небольших молекул ( $M \leq 500$  Да), трансмукозальный метод становится наиболее перспективным в последние годы. Данная работа посвящена разработке органогелей на основе трех компонентов вода- АОТ-лимонен для трансмукозальной доставки белка.

\*\*\*

Органогели с включенным белком получали при смешивании одинаковых количеств лимонена (1-метил-4-изопропенил-циклогексена-1) и АОТ (диалкил-сульфосукцината натрия) с последующим разбавлением малым количеством воды или раствора белка. Для получения модели мукозы использовали дисперсию муцина с размером частиц 530 нм в воде, из которой получали гели. В экспериментах использовали различные концентрации муцина, через который проникали органогели на основе АОТ-лимонен-вода с иммобилизованным белком и без него (в качестве контроля). Эффективность доставки определялась по концентрации выделенного белка после прохождения через тонкий слой геля или пленки муцина.

\*\*\*

В ходе экспериментов подобран состав для образования ламеллярной жидко-кристаллической фазы в смеси АОТ-лимонен-вода и АОТ-лимонен-вода с иммобилизованным белком. Предложена и реализована в модельных экспериментах схема трансмукозальной доставки белка.

**Определение изоэлектрической точки природных порфиринов.**

*Родионова Е.Ю., Чухно А.С., Дмитриева И.Б.*

*Аспирант, доцент к.х.н., доцент д.х.н.*

*Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: rodionova\_e\_y@mail.ru, irina@dmitriyev.ru, alex-chuhno@yandex.com*

Исследованиями свойств порфиринов химика, биолога, медика и физика занимаются более столетия, тем не менее, с позиций коллоидной химии эти свойства до сих пор практически не рассматривались.

Гемоглобин, состоящий из белковой части и комплекса протопорфирина с двухвалентным железом (гемма), относится к наиболее известным природным порфиринам.

Целью работы является изучение электрокинетического потенциала гемоглобина в водной среде при различных составах водной фазы (при различных рН и ионной силе) и определение изоэлектрической точки.

Методом микроэлектрофореза, при различной ионной силе раствора в зависимости от рН раствора (в кислой области рН задавалось концентрацией соляной кислоты, в щелочной - концентрацией гидроксида калия), выполнены измерения электрокинетического потенциала. Объектом исследований являлся лошадиный гемоглобин, выделенный и очищенный в институте Антибиотиков. Перед использованием порошок гемоглобина подвергался ультразвуковому измельчению для получения устойчивых водных дисперсий.

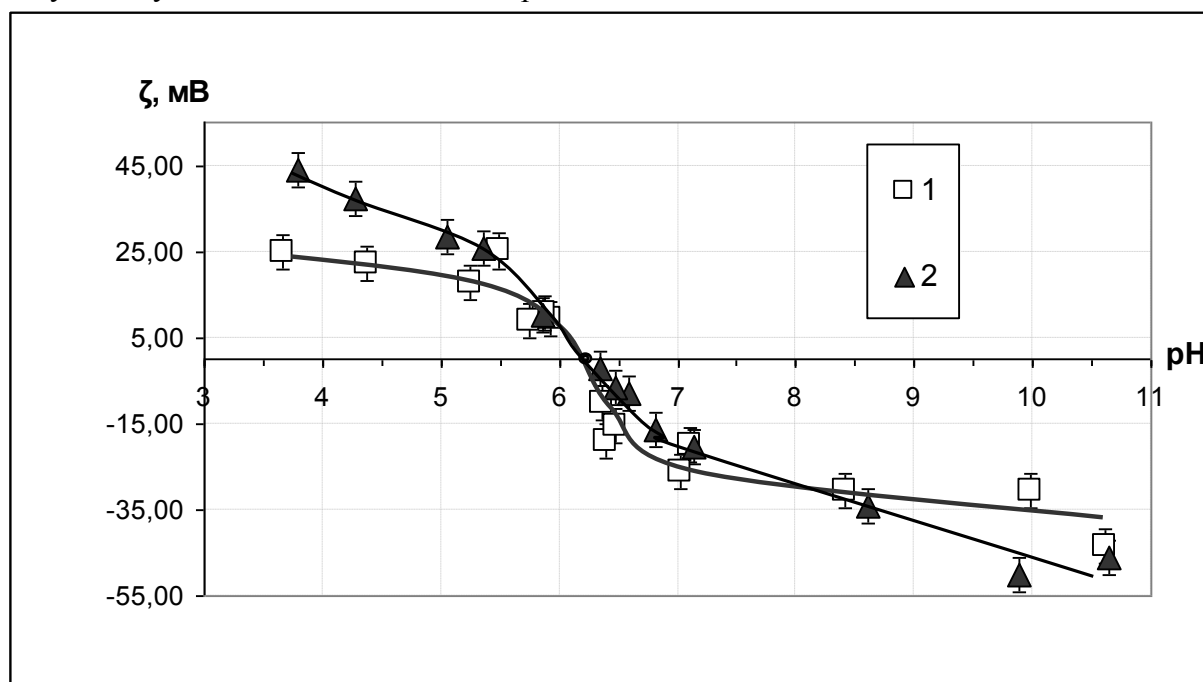


Рис.1 - Зависимость электрокинетического потенциала водных дисперсий гемоглобина от рН в растворах KCl (1 – концентрация KCl  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 2 -  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Согласно полученным данным, значение изоэлектрической точки исследуемого гемоглобина равно  $6.2 \pm 0.1$  ед. рН. При значениях рН, меньших 6.2, электрокинетический потенциал положителен вследствие специфической адсорбции ионов водорода, а при больших 6.2 значениях - отрицателен из-за адсорбции ионов гидроксила. Для раствора с большей ионной силой абсолютные значения электрокинетического потенциала меньше, чем для раствора с меньшей ионной силой, вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя в соответствии с классической теорией ДЭС. Результаты представленной работы имеют важное научное и прикладное значения.

**Фотохимические превращения гидридов ксенона: селективный оптический контроль образования и реакций атомов водорода в матрицах инертных газов**  
**Рязанцев С.В.**

*студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ryazantsev.serg@gmail.com](mailto:ryazantsev.serg@gmail.com)*

Гидриды инертных газов (молекулы типа H-Ng-Y, где Ng-атом благородного газа, Y - электроотрицательный фрагмент) – новый класс метастабильных соединений с необычными химическими связями. Исследования механизма образования и диссоциации таких молекул дают важную (иногда уникальную) информацию о природе химической связи, динамике атомов и радикалов в матрицах инертных газов и кинетике химических реакций при криогенных температурах. Интересная возможность исследования локальных процессов в матрицах связана с использованием ИК-излучения для селективной «мягкой» фотодиссоциации гидридов ксенона (L. Khriachtchev et al., 2006). В данной работе были изучены процессы фотолитического разложения молекул HXeSH, HXeH и их изотопно-замещённых форм (DXeSH, DXeH) под действием света ИК и видимого диапазонов, а также процессы их термической регенерации.

Молекулы гидридов ксенона получали по методике (V.I.Feldman & F.F. Sukhov, 1996) с использованием оригинального гелиевого криостата. Образцы, содержащие сероводород в матрице твёрдого ксенона, облучали рентгеновским излучением при 10 К с последующим контролируемым отжигом до 45 К; продукты идентифицировали по полосам поглощения в ИК-спектре. В качестве источников излучения использовали источник ИК-спектрометра и галогеновую лампу с соответствующими светофильтрами.

Результаты экспериментов показали, что при воздействии на исследуемые образцы ИК-излучением в диапазоне 3500 - 2600 см<sup>-1</sup> (2850 -3850 нм) наблюдается селективная диссоциация молекул HXeSH, причем другие молекулы и изотопмеры (DXeSH, HXeH, HXeD) не разлагаются. Установлено, что молекулы HXeSH могут быть количественно восстановлены при нагреве образца до 22 К (что существенно ниже температуры «глобальной» диффузии атомов водорода в твёрдом ксеноне).

Облучение образцов ближним ИК-светом (940-2200 нм) не приводит к диссоциации исследуемых гидридов ксенона. После фотолиза светом с  $\lambda > 700$  нм наблюдается заметная диссоциация молекул HXeSH, DXeSH(D), HXeH и DXeH. При этом имеется изотопный эффект в диссоциации HXeSH, в то время как для дигирида ксенона изотопный эффект отсутствует. При разогреве происходит регенерация HXeSH и DXeSH, однако только часть молекул восстанавливается при 22К, а оставшиеся – при более высоких температурах. HXeH и HXeD в этих условиях термически не восстанавливаются. В результате фотолиза более коротковолновым светом ( $\lambda > 560$  нм) происходит практически полная диссоциация молекул HXeSH и DXeSH и заметное разложение HXeH и DXeH. Полученные результаты можно объяснить влиянием энергии возбуждающего света на пространственное распределение фрагментов и направление последующих реакций атомов водорода. Они демонстрируют новые возможности использования оптического излучения для селективной диссоциации и контролируемой «сборки» различных изотопных и химических форм гидридов ксенона.

**Литература**

Khriachtchev L., Taskanen H., and Räsänen M. Selective and reversible control of a chemical reaction with narrow-band infrared radiation: HXeCC radical in solid xenon // J. Chem. Phys. 2006, V. 124, 181101

Feldman V.I. and Sukhov F.F. Formation and decay of transient xenon dihydride resulting from hydrocarbon radiolysis in a xenon matrix // Chem. Phys. Lett. 1996, V.255, p. 425 - 430.

Сорбционные комплексы гидрофобных поллютантов с органоимодифицированными минералами (на примере бензола)<sup>1</sup>

Савин А.В.

Аспирант

Казанский федеральный университет,

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

E-mail: savinandrei@mail.ru

Из большого числа распространенных органических поллютантов ароматические углеводороды наиболее опасны для окружающей среды вследствие их высокой токсичности и способности к быстрой миграции в почве и водных системах. Помимо этого, некоторые из них (например, бензол) обладают канцерогенными свойствами. Известно, что одним из наиболее эффективных способов очистки воздушных и водных сред от углеводородов является сорбционное связывание. В связи с этим необходим поиск и синтез новых видов сорбентов, эффективных и, что особенно важно, отличающихся низкой стоимостью. В качестве таких сорбентов обычно используют катионо-обменные минералы (цеолиты и глины). Однако их применение лимитируется их низкой сорбционной активностью во влажной, и особенно в водной средах.

Задачами данной работы были: 1) разработка составов органоиминеральных сорбентов (ОМС) на основе недорогих органоимодификаторов и минералов; 2) изучение сорбционных свойств новых ОМС; и 3) определение типа образующихся сорбционных комплексов. В качестве минерала-носителя были выбраны песок и силикагель; для модифицирования использовали олигомерный материал: низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) высокого давления (ТУ 2211-060-00203521-2002). Модифицирование проводили методом осаждения модификатора на носитель из раствора в гексане. Были получены образцы ОМС со степенью модификации 5 и 10% от массы носителя. Сорбцию поллютанта на ОМС в паровой фазе изучали методом статического газохроматографического анализа на примере бензола.

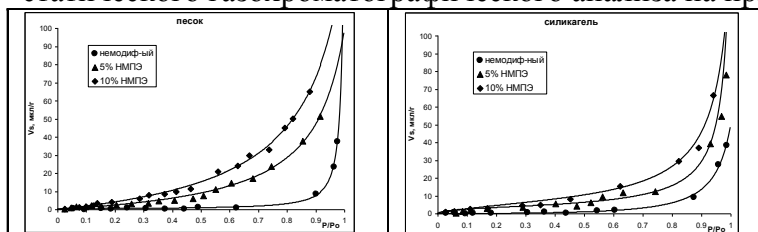


Рис.1. Изотермы парофазной сорбции бензола на увлажненных сорбентах

На Рис. 1 приведены изотермы сорбции бензола на ОМС при относительной влажности воздуха (RH) 100%. Вследствие гидратации поверхности силикагеля и песка парами воды немодифицированные минералы не сорбировали бензол, а после модифицирования их сорбционная активность резко возрастала во всем интервале активностей сорбата. Модифицирование привело к образованию на поверхности минералов гидрофобной органической фазы, сорбционная емкость которой в отношении углеводородов зависела от степени модифицирования. По мере увеличения количества модификатора в составе ОМС его гидрофобность повышалась. Это выразалось в снижении абсолютной влажности сорбента при гидратации и росте сорбционной емкости ОМС, полученных на основе обоих носителей, в отношении бензола (табл.1). Полученные данные указывают на абсорбционный механизм связывания бензола ОМС.

Табл.1. Величины парофазной сорбции бензола ( $V_s$ ) на увлажненных сорбентах

Содержание орг. модификатора, %	Песок			Силикагель		
	0	5	10	0	5	10
$V_s$ , мкл/г (при $P/P_o=0,4$ )	0,7	6,2	10,5	0,6	5,2	8,2
Абсолютная влажность сорбента, %	0,4	0,3	0,3	21,2	17,6	15,1

<sup>1</sup> Работа выполнена по гранту РФФИ 12-04-00860-а



**ИЗУЧЕНИЕ РЕГУЛЯТОРНОЙ РОЛИ ОКСИДА АЗОТА В  
ФЕНОЛОКСИДАЗНОЙ СИСТЕМЕ**

*Санжаева У.Т., Семенова А.Д., Глазачев Ю.И., Слепнева И.А.*

*Студент*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,*

*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия*

*E-mail: urikhan.sanzhaeva@gmail.com*

Одним из наиболее ярких открытий последних лет, имеющих фундаментальное значение и позволивших по-новому подойти к пониманию молекулярного механизма ряда физиологических процессов в клетке является установление важной роли оксида азота (NO) в регуляции различных физиологических и биохимических процессов.

Недавние исследования (Torres, Wilson, 1999; Wilson, Torres, 2004) показали, что NO обладает большим сродством к медь-содержащим белкам и ферментам, в частности, гемоцианину, лакказе, цитохром с-оксидазе и др. В результате такого взаимодействия наблюдали ингибирование ферментов. Связывание NO с Cu-содержащими ферментами было обратимо под действием аскорбата и других восстановителей. Эти факты указывают на возможную сигнальную роль NO в процессах с участием подобных ферментов, в частности, реакциях клеточного иммунного ответа. В иммунном ответе насекомых процесс меланизации с последующей инкапсуляцией патогенного организма является основным. Ключевой фермент меланизации, фенолоксидаза (PO), окисляет тирозин и дифенолы, в частности дигидроксифенилаланин (ДОФА), до хинонов, которые полимеризуясь образуют меланиновую капсулу. Ключевой фермент меланизации, фенолоксидаза, содержит в активном центре два иона меди, взаимодействуя с которыми NO может изменять ее активность.

Нами было обнаружено, что при добавлении в лизат гемоцитов большой вошиной огнёвки очищенной фенолоксидазы (в присутствии донора NO) увеличивается выход флуоресценции зонда (ДФ-ФМ), взаимодействующего с  $N_2O_3$  - продуктом окисления NO. пропорционально количеству добавленного фермента. Из этого можно предположить, что NO окисляется, взаимодействуя с ионами меди в активном центре фенолоксидазы. Этот экспериментальный факт послужил поводом для более детального исследования взаимодействия фенолоксидазы с NO. Спектрофотометрическим методом, регистрируя образование ДОФА-хрома, было изучено влияние NO (донор NO) на активность фенолоксидазы (очищенная грибная). Оказалось, что в присутствии NO происходит не ингибирование, как ожидалось, а значительное увеличение активности фенолоксидазы, зависимое от концентрации добавленного донора NO (т.е. скорости генерации NO). Кроме того, таким же методом изучили влияние нитрита на активность фенолоксидазы. Нитрит ингибировал выход ДОФА-хрома при достаточно высоких концентрациях ( $K_i = 10,8 \pm 0,7 \text{mM}$ ). Следовательно, оксид азота при соответствующих условиях может выступать в качестве сигнальной молекулы, модулируя активность фенолоксидазы, основного фермента меланизации.

**Деконволюция упорядоченности полимерных систем на основе данных физических экспериментов.**

**Соколова Ксения Олеговна**

**Ученица 11 класса**

**МБОУ города Иркутска лицей №2, Россия**

**E-mail: [ksenia-sokolova-95@mail.ru](mailto:ksenia-sokolova-95@mail.ru)**

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) занимает ведущее место в мире по объему производства и применения. Интерес представляет изучение физических и химических свойств, отвечающих за высокий коэффициент скольжения, кристалличность, прочность и устойчивость к истиранию ПЭВД. Мы исследовали поверхность полиэтилена, его структуру и физические характеристики при помощи атомно - силового микроскопа (АСМ) и синхронного термического анализа (СТА), модифицируя поверхность, имитируя различные структурные и термические изменения, такие как нагревание, плавление и прочие характерные для катка нагрузки.

Целью работы являлось установление влияния условий синтеза на микроструктуру ПЭВД и микроструктуры поверхности ПЭВД на его функциональные свойства, а также обоснование причин поведения молекулярных цепей, опираясь на физические модели и эксперименты.

Одним из методов работы было использование атомно-силового микроскопа, который позволяет увидеть рельеф поверхности полимера в виде сканов и на основе полученных изображений можно сделать предположения о внутренней структуре вещества. Все АСМ-измерения выполнялись в лицее № 2. Другим способом, а именно синхронным термическим анализом регистрировались различные химические и физические процессы, в дальнейшем, после обработки данных, была определена степень кристалличности вещества. СТА проводился на химическом факультете ИГУ. Был сделан лабораторный макет, с помощью которого был нагрет и раздавлен полимер, а так же вручную были созданы макеты, которые изображали поведение ПЭВД в условиях сжатия.

Сравнения показали, что если взять промышленные образцы ПЭВД и исследовать их более глубоко, то можно постараться ответить на вопрос о том, что является причиной уникальных свойств ПЭВД. Более детальный анализ показал, что не каждый ПЭВД годится для создания сложных конструкционных материалов, так, для создания полиэтиленового искусственного катка, по-видимому, подойдет только «корейский» ПЭВД. Основной теоретический интерес представляли два вопроса. Первый о причине скольжения по искусственному льду из ПЭВД. И нам кажется, что мы смогли показать связь между структурными характеристиками и эффектом скольжения. Второй вопрос заключался в том, как связаны однородность полимерных нитей и степени их упорядоченности в материале. Сочетание СТА и АСМ методик позволило реконструировать модель плотной упаковки цилиндров, как нам кажется, с хорошей степенью достоверности.

В будущем было бы интересно изучить вопросы о том, можно ли смоделировать как условия синтеза влияют на распределение параметров полимерных цепочек и более подробно подойти к задаче о «плотнейшей» упаковке системы, состоящей из сфер, эллипсоидов вращения и цилиндров произвольной длины.

**Изучение сорбции нефти на минералах месторождений Республики Саха (Якутия)**

**Спиридонов Александр Михайлович**

*Аспирант*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,  
лаборатория геохимии каустобиолитов, Якутск, Россия*

*E-mail: spiral\_05@mail.ru*

Почти 100% территории РС (Я) находится в зоне вечной мерзлоты, экология которой вследствие низкой способности к самовосстановлению достаточно чувствительна к техногенному воздействию. По результатам работы [1] по изучению распространения и трансформации нефтезагрязнений на территории РС (Я), предложен региональный норматив ОДК нефти в мерзлотных почвах 1000 мг/кг, тогда как согласно классификации показателей уровня загрязнения нефтепродуктами в России загрязненными считаются почвы с концентрацией НП более 3000 мг/кг [3].

Применение сорбентов на основе природных материалов, желательного распространения непосредственно в районах нефтегазовой добычи экономически более целесообразно. Таким образом, встает вопрос о разработке новых сорбционных материалов для ликвидации промышленных загрязнений экосистем криолитозоны.

Исследуемые природные сорбенты прокаливались при температурах в пределах 100, 200, 300, 400, 500 °С с целью увеличения сорбционной емкости, которая определялась по сорбции метиленового синего в соответствии с методикой, предложенной автором [2].

Структурные изменения, произошедшие с минералами при прокаливании, определялись методом РФА.

Сорбция раствора сырой нефти заданной концентрации в  $CCl_4$  осуществлялась на хроматографической колонке методом ВЭЖХ, заполненной анализируемым природным сорбентом, перетертым и подвергнутому последовательному фракционированию на ситах с диаметрами ячеек 0,5, затем 0,1 мм. Момент прорыва определялся УФ-детектором.

Десорбат подвергался анализу на ИК-Фурье спектрометре Varian с целью идентификации сорбированных компонентов нефти.

Полученные результаты позволяют сделать выводы:

- о выборе температурного режима обработки минералов;
- о сорбционной активности каждого из минералов по отношению к нефти в целом и ее компонентам по отдельности;
- о возможности использования исследуемых минералов в качестве сорбентов для ликвидации разливов нефти.

В рамках исследования в дальнейшем планируется проведение полевых испытаний непосредственно на местах разлива нефти.

#### **Литература**

1. Глязнецова Ю.С. Состав, распространение, трансформация нефтезагрязнения в почвогрунтах и донных осадках на территории Якутии. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск: 2008.

2. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Харьков: Выща школа, 1989.

3. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами. Утверждено Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.

**Влияние параметров пористой структуры кремнезёмов, лиофибризованных перфторгексилсиланом на адсорбцию углеводов**

**Таякина Ольга Яковлевна**

*Аспирант*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

Знание поверхностных свойств твердых материалов исключительно важно как для развития науки, так и для решения многих технологических задач, поскольку особенности поверхности в значительной мере определяют эксплуатационные характеристики изделий на основе твердых тел. Очень многие технологические и бытовые материалы, используемые человеком, а также природные материалы - минеральные и растительные - являются пористыми телами. Пористая структура адсорбента является одной из важнейших характеристик, определяющих свойства химически модифицированных кремнезёмов.

В работе адсорбционно-статическим и газохроматографическим методами, которые позволяют получать физико-химические характеристики процессов, происходящих на поверхности, что приближает к пониманию механизмов поверхностных явлений, изучено влияние на свойства поверхности полифторгексилкремнезёмов структурных параметров носителя на примере образцов широкопористого силохрома С-120 ( $S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{ср} \geq 50 \text{ нм}$ ), мезопористого кремнезёма с высокоупорядоченными порами SBA ( $S_{уд}=395 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{ср}=8 \text{ нм}$ ) и силикагеля марки Sigma ( $S_{уд}=301 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{ср}=15 \text{ нм}$ ). В работе измерены полные изотермы адсорбции-десорбции молекул азота, бензола и гексана на поверхности исходных и химически модифицированных монофункциональным перфторгексилсиланом кремнезёмов. Для оценки роли параметров пористой структуры проведено сопоставление изотерм адсорбции бензола и азота для всех модифицированных кремнезёмов.

Показано, что, несмотря на заметное снижение величин адсорбции углеводов во всем интервале давлений, происходящее при модифицировании изученных кремнезёмов, при данных величинах плотности прививки {SBA-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (0.75 групп/нм<sup>2</sup>), Sigma-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (1.3 групп/нм<sup>2</sup>), С-120-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (1.1 групп/нм<sup>2</sup>)} сохраняется полярность фторированной поверхности по отношению к паре бензол-гексан, что находит свое подтверждение и в газохроматографических данных.

Однако в области капиллярно-конденсационного гистерезиса наблюдаются существенные различия в ходе изотерм адсорбции, определяемые природой как поверхности, так и молекул адсорбатов. Отмечено, что в процессе адсорбции заполнение монослоя молекулами бензола на лиофибризованных поверхностях модифицированных образцов, происходящее при значительно более высоких величинах давления, чем на исходных кремнезёмах, не зависит от плотности прививки в изученном интервале ее величин и определяется размером пор кремнезёмов.

В отличие от молекул азота, для бензола и гексана на фторированных поверхностях наблюдается резкое смещение петли гистерезиса в область более высоких значений давления. Это смещение зависит от природы молекул - у гексана оно заметно меньше, чем у бензола, а у азота практически отсутствует и, в целом, коррелирует с поверхностным натяжением этих адсорбатов:  $\sigma_{\text{N}_2} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$  и, следовательно, со снижением смачиваемости фторсодержащей поверхности в этом ряду.

Автор благодарит за помощь Т.М. Рошину и Н.К. Шония

**Определение химических коэффициентов диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiFePO}_4$**

**Федотов Станислав Сергеевич**

Студент, 4 курс

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: fedotov.msu@gmail.com

Химический коэффициент диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в катодных материалах Li-ионных аккумуляторов характеризует скорость процессов, протекающих на электроде, и, соответственно, мощность элемента. Для его количественной оценки используются эмпирические и теоретические модельные представления, базирующиеся на соответствующих электрохимических измерениях [1]. Целью данной работы являлось определение коэффициента диффузии иона  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiFePO}_4$  методом РИТТ (Potentiostatic Intermittent Titration Technique).

Данным методом изучали поведение  $\text{LiFePO}_4$ -электрода при наложении ступенчатого потенциала в интервале 3.33 – 3.52 В, с величиной скачка 0,01 В.

Для расчета коэффициентов диффузии использовали модель, предложенную в работах [2,3], согласно которой в экспериментальные данные, полученные из РИТТ, значительный вклад вносит омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда на электроде; а также усовершенствованную модель [4], которая позволяет выделить диффузионную составляющую из общего заряда, прошедшего через электрод.

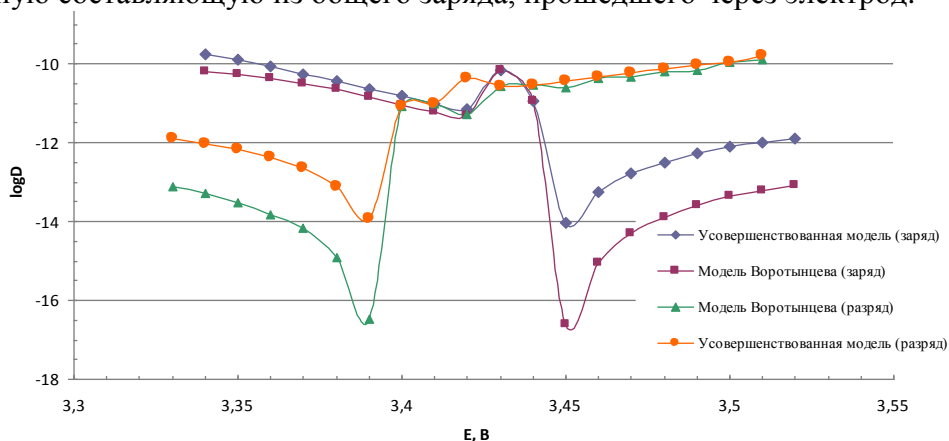


Рис.1. Десятичный логарифм значений коэффициентов диффузии, полученных для двух моделей

В ходе работы были определены химические коэффициенты диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiFePO}_4$ . Получены значения от  $10^{-11}$  до  $10^{-17}$   $\text{см}^2/\text{с}$  в зависимости от прикладываемого потенциала (Рис.1). Также было проведено сравнение двух упомянутых моделей. Показано, что на потенциалах, при которых начинается движение межфазной границы, различие между моделями достигает двух порядков величины коэффициентов диффузии.

### Литература

1. Bard A.J. Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. 2ed., Wiley, 2001.
2. Montella C. Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT. A simple formulation, Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 3102–3111.
3. Vorotyntsev M.A., Levi M.D., Aurbach D. Spatially limited diffusion coupled with ohmic potential drop and/or slow interfacial exchange: a new method to determine the diffusion time constant and external resistance from potential step (PITT) experiments. J. Electroanalytical Chemistry. 2004. V. 572. P. 299–307.
4. Meethong N., Kao Y.-H., Craig Carter W., Chiang Y.-M. Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries, Chem. of mat., 2008. V. 20 (19) P. 6189–6198.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Альтернативный путь образования NO в гемолимфе насекомых**

***Шелковкина Вероника Евгеньевна***

*Студент*

*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия*

*E-mail: shelkovkina\_veev@mail.ru*

Функции NO в организме разнообразны, в основном это регуляторные механизмы. Так в ходе иммунного ответа оксид азота синтезируется индуцибельной NO-синтазой в фагоцитирующих клетках. Ферментативный процесс не является единственным путем синтеза NO в организме. Известно, что оксид азота может образовываться из нитрита. Основными конечными продуктами метаболизма NO в организме являются нитрит и нитрат ионы.

В настоящее время для насекомых нет прямого достоверного доказательства синтеза NO с помощью NO-синтазной системы в гемолимфе насекомых. С другой стороны можно предположить, что сами нитриты могут выступать в качестве важного источника NO *in vivo* в физиологических и особенно патофизиологических процессах, включая реакции клеточного иммунного ответа.

Как правило, в опубликованных работах по насекомым не приводятся абсолютные значения концентраций нитритов и нитратов в гемолимфе. В связи с этим, в настоящей работе было проведено количественное определение содержания нитритов и нитратов в лимфе и гемоцитах личинок пчелиной огневки и моллюсков (прудовик). Обнаружено, что внутри клеток концентрация нитритов значительно меньше чем в лимфе. Флуоресцентным методом и методом ЭПР спиновых ловушек была показана возможность генерации оксида азота из нитрита в гемолимфе насекомых.

Дальнейшая работа направлена на идентификация ферментативной или химической системы в гемоцитах и в лимфе насекомых, способной переводить нитрит в оксид азота(II).

**Конверсия солнечного спектра из ультрафиолетовой области в инфракрасную область в оксиде цинка, легированном литием и иттербием**

**Шестаков Михаил Викторович**

*Магистрант 2-ого года обучения*

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

*Факультет наук о материалах, г. Москва, Россия*

*E-mail: ShestakovMV@gmail.com*

Согласно критерию Шокли-Квизера максимальный теоретический к.п.д солнечного элемента на основе кристаллического кремния составляет ~ 30 %. Ширина запрещённой зоны кристаллического кремния ~ 1.1 eV. Максимум эффективности преобразования солнечной энергии в электрический ток приходится на длину волны около 1000 нм. Излучение длины волны большей, чем 1100 нм практически не поглощается кристаллическим кремнием и, соответственно, не может быть конвертировано в электрический ток. Похожая проблема существует и для ультрафиолетовой части солнечного спектра. Это излучение поглощается солнечным элементом, но основная часть энергии квантов теряется из-за процессов термической релаксации, которые протекают из-за несоответствия ширины запрещённой зоны кремния и длины волны поглощенных квантов света. Для повышения к.п.д кремниевого солнечного элемента можно наносить на него слой люминофора, который будет поглощать в ультрафиолетовой или синей части спектра, а излучать в красной или инфракрасной. Для этих целей может подойти оксид цинка, легированный иттербием, т.к. такой материал должен поглощать излучение в диапазоне от 250 до 450 нм, а при условии возбуждения иттербия, т.е. переносе на него энергии, испускать в инфракрасном (~ 1000 нм). Из литературы известно, что ионы лития могут усиливать люминесценцию элементов РЗЭ, таким образом, в качестве объекта для исследования были выбраны образцы оксида цинка легированного литием и иттербием.

Цель данной работы заключалась в исследовании люминесценции образцов оксида цинка, легированного литием и иттербием.

Образцы были синтезированы методом термического отжига из солевых матриц. На первой стадии был получен осадок гидроксокарбоната цинка, содержащий и не содержащий ионы иттербия. Затем осадок был высушен в сублиматоре. На следующей стадии осадок смешали с карбонатом лития и хлоридом натрия. Полученную смесь мололи в планетарной мельнице и отжигали при температуре 700°C в течении 2 часов. На последней стадии, полученный продукт был отмыт от солевой матрицы.

Полученные образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, ПЭМ РСМА, РФА и фотолюминесцентной спектроскопии. У образца оксида цинка, легированного литием и иттербием, были детектированы две полосы люминесценции в районе 770 и 980 нм. Первая полоса, объясняется наличием в образце кластеров Li-Li, а вторая кластеров Li-Yb. С помощью спектров возбуждения люминесценции с максимумами на 770 нм и 1000 нм люминесценции было установлено, что происходит перенос энергии с оксида цинка на кластеры Li-Li и Li-Yb. Для уточнения механизма переноса энергии были проведены измерения зависимости интенсивности от мощности накачки для этих полос люминесценции. В результате было установлено, что процесс переноса энергии осуществляется посредством процесса разрезания квантов. При этом происходит поглощение одного фотона в ультрафиолетовой области и эмиссия двух фотонов в красном или инфракрасном диапазонах.

**Подсекция «Физическая химия – II»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.х.н., проф. Еремин Вадим Владимирович

**Секретарь:** к.х.н., ст. преп. Глебов Илья Олегович

**Жюри:** доцент, к.х.н. Успенская И.А.

к.х.н. Емелина А.Л.

к.х.н. Чумакова Н.А.

д.х.н., проф. Воробьев А.Х.

д.х.н., проф. Борщевский А.Я.

н.с., к.х.н. Богачев А.Г.

с.н.с., к.х.н. Белова А.Б.



**Изучение влияния различных факторов на процесс самоорганизации в водном цистеин-серебряном растворе и гидрогелях на его основе**

***Андрианова Яна Вячеславовна***

*студент*

*Тверской государственной университет,  
химико-технологический факультет,  
кафедра физической химии, Тверь, Россия  
E-mail: nuri-chan-87@mail.ru*

В последние годы наблюдается большой интерес к изучению гелей на основе низкоконцентрированных исходных компонентов. Изучение процессов гелеобразования является актуальной проблемой для современной прикладной науки. Механизм гелеобразования основан на взаимодействии водных растворов аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра данной концентрации в определённом молярном соотношении. Эта система обладает супрамолекулярным строением и представляет большой интерес из-за образования различных нано структур в гелях. А так как исходные компоненты являются биологически активными, то данные гидрогели могут стать перспективной матрицей для создания фармакологических препаратов различного спектра действия.

Целью данной работы является исследование процессов самоорганизации в системе цистеин - серебряный раствор (ЦСР) методами УФ - видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также влияние различных электролитов на процесс гелеобразования в цистеин - серебряном растворе.

Установлено, что сразу после смешения исходных растворов цистеина и нитрата серебра образуется меркапид серебра, поэтому раствор становится мутным. Гелеобразование в системе возможно только после так называемой “стадии созревания” (длительность 2–16 ч) и введения электролита. В качестве электролитов использовали хлориды биологически активных металлов, в результате чего интенсивность полосы поглощения 310 и 390 нм уменьшалась. Было установлено, что для каждого электролита существует своя критическая концентрация, при которой происходит быстрое структурирование системы и образуется наиболее прочный гель. Однако, этот процесс сильно зависит от температуры, и при повышении температуры от 15 до 40° С скорость старения ЦСР значительно увеличивается. В ходе работы установлено, что исследуемую систему можно разбавить в несколько (6, 10 или 20) раз. С помощью ДСР установлено, что “старение” ЦСР связано с процессом самоорганизации в системе. В ходе исследований обнаружено, что на первом этапе кластеры, состоящие из молекул меркаптида серебра, участвуют в агрегации. С течением времени наблюдается образование больших по размеру кластеров и формирование олигомерных цепей в исследуемом ЦСР, что подтверждается данными ПЭМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.), проект № 2.1.1/6867.*

**Физико-химические свойства кристаллов и растворов нейропротекторных лекарственных соединений на основе 1,2,4-тиадиазола**

**Буи Конг Чинь**

*Аспирант*

*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*

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

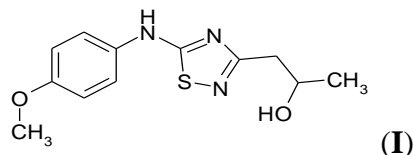
*Институт химии природных соединений, Ханой, Вьетнам*

*E-mail: buict@isc-ras.ru*

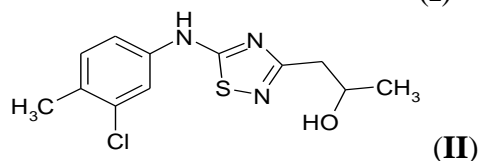
Одним из ключевых моментов в выборе кандидатов при поиске новых лекарственных соединений заключается выявление физико-химических свойств, обеспечивающих необходимую растворимость, адсорбцию и распределение. Проблемы доставки лекарственных соединений до мест их функционирования напрямую связаны с минимально возможными дозами, и как следствие, с возникающими при этом побочными эффектами. Процесс доставки и выведения лекарственных соединений определяется их сольватационными характеристиками в биологических средах.

1,2,4-Тиадиазолы являются важным классом гетероциклических соединений, вызывающие огромный интерес благодаря их биологической активности на типы рецепторов, контролирующими процессы работы памяти. В качестве объектов для исследования были выбраны следующие вещества:

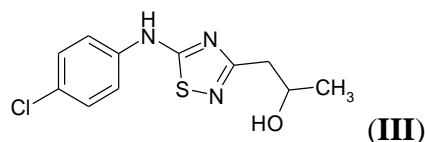
1-[(5-пара-метокси-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол (I);



1-[(5-пара-метил-мета-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол (II) и



1-[(5-пара-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол(III).



Методом переноса инертным газом-носителем получены температурные зависимости давлений насыщенных паров выбранных 1,2,4-тиадиазолов и рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии проанализированы термофизические характеристики процессов плавления: энтальпии и температуры плавления. Методом изотермического насыщения измерены температурные зависимости растворимости в фосфатном буфере с рН 7.4, н-октаноле и н-гексане. Рассчитаны термодинамические параметры растворения и сольватации исследуемых соединений, в данных растворителях. Изучена термодинамика переноса 1,2,4-тиадиазолов из водной фазы в органическую, где в качестве последней используются растворители, имитирующие различные биологические мембраны (н-гексан, н-октанол). Проведен анализ влияния заместителей в молекуле 1,2,4-тиадиазола на движущие силы процессов переноса в биологических средах.

Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской Академии Наук “Фундаментальные науки - медицине”, программы “Медицинская и биомолекулярная химия” и фонда РФФИ.

**Замещение в клатратах трет-бутилтиакаликс[4]арена**

**Галялtdинов Шамиль Фазлурович**

*Аспирант*

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

*Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: sgaljalt@ksu.ru<sup>1</sup>*

Цели настоящей работы: поиск и разработка новых материалов на основе каликсаренов для инкапсуляции и хранения летучих веществ, разработка способов их приготовления, которые обеспечивают повышенную термическую стабильность продуктов инкапсуляции.

В задачу исследования входило изучение новых возможностей, которые дает метод замещения для клатратов трет-бутилтиакаликс[4]арена («хозяин» 1), а именно: получение клатратов, которые не удастся получить прямым насыщением твердого «хозяина» 1 парами «гостей», повышение термической стабильности клатратов, изучение эффекта запоминания «гостя».

В качестве методов исследования были использованы совмещенный метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим определением отходящих газов (ТГ/ДСК/МС анализ), и порошковая рентгеновская дифрактометрия.

Было обнаружено, что большинство «гостей», за исключением метанола и 1,2-дихлорэтана, образуют клатраты состава 1:1 с трет-бутилтиакаликс[4]ареном при прямом насыщения «хозяина» 1 «гостем».

Для дальнейшего изучения процессов замещения был выбран клатрат «хозяина» 1 с 1,2-дихлорэтаном состава 1\*1,96 (1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). Методом замещения 1,2-дихлорэтана в его клатрате на другие «гости» получены клатраты, которые не удастся получить прямым насыщением твердого «хозяина» 1 парами «гостей».

В результате эксперимента установлено, что толуол и трихлорэтилен вытесняют 1,2-дихлорэтан из его клатрата без связывания, что связано с формой и размерами данных молекул.

Все клатраты, полученные замещением, за исключением клатрата с тетрахлорметаном, термически более стабильны, чем клатраты, полученные прямым насыщением. Наибольшее повышение термической стабильности наблюдается для малых молекул с  $MR_D \leq 16.4 \text{ см}^3/\text{моль}$  (метанол, ацетонитрил, ацетон и хлористый метилен).

Обнаружен эффект запоминания метанола трет-бутилтиакаликс[4]ареном при замещении.

---

<sup>1</sup> Работа выполнялась при поддержке РФФИ-11-03-90445-Укр\_ф\_а

**Термодинамическое исследование в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$**

*Грищенко Р.О., Орлов Н.К.*

*Аспирант 2 г/о, студент 1 курса*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: romangrishchenko@gmail.com*

Красные шламы, образующиеся в качестве основных отходов производства алюминия по методу Байера, представляют собой многокомпонентную высокощелочную вязкую массу. Помимо не вступивших в реакцию минералов из исходной боскитной руды (гематит и др.), шлам содержит соединения ряда канкринита и, реже, содалита, а также гидрокалюмит. Термодинамическое моделирование может оказаться полезным для выбора оптимальных условий проведения процесса на каждом отдельном производстве, что позволит снизить затраты энергии и реактивов тем самым повысить рентабельность предприятий. Для построения термодинамической модели системы необходимо обладать информацией о термодинамической устойчивости всех входящих в нее фаз.

Целью настоящей работы являлось определение термодинамических свойств одной из составляющих фаз - гидрокалюмита.

Гидрокалюмит (соль Фриделя) имеет идеальный состав  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При температуре около  $35^\circ\text{C}$  гидрокалюмит, синтезированный в гидротермальных условиях, претерпевает полиморфный переход из моноклинной модификации в ромбоэдрическую [1]. В другой работе [2] такой переход был зарегистрирован при  $6^\circ\text{C}$ , что, вероятно, связано с наличием карбонат-ионов.

Вещество синтезировали из водной суспензии  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  по методике [3], состав полученной фазы охарактеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и потенциометрии. Показано, что полученный однофазный образец представляет собой твердый раствор  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{CaCl}_2\cdot(1-x)\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , который индицируется в пространственной группе R-3c.

Для синтезированного нами вещества методом ДСК зафиксировано две аномалии, соответствующие полиморфному переходу – в районе  $10$  и  $25^\circ\text{C}$ . По результатам термоциклирования образцов с различным содержанием воды был построен фрагмент политермического сечения системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Теплоемкость твердого раствора состава измерена методом ДСК в интервале температур  $-150\text{-}10^\circ\text{C}$ , рассчитаны температурные вклады в энтальпию и энтропию.

### **Литература**

1. Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaim, E. et. al. Structural transition of Friedel's salt  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  studied by synchrotron powder diffraction // *Cement and Concrete Research*. 2002, V. 32, p. 513–519.
2. Kirkpatrick, R.J.; Yu, P.; Hou, X.Q. et. al. Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: variable temperature  $^{35}\text{Cl}$  NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite) // *American Mineralogist*, 1999, V. 84, p. 1186–1190.
3. Dai, Y.C.; Qian, G.G.; Cao, Y.L. et. al. Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt // *Journal of Hazardous Materials*, 2009, V. 170, p. 1086–1092.

**Расчет политермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем  
методом выпуклых оболочек**

**Дзубан Александр Владимирович**

*студент*

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

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: alex.dzuban@gmail.com*

Расчет фазовых диаграмм – одно из важнейших направлений современного теоретического материаловедения. Однако в настоящее время не существует стандартных способов решения таких задач. Большинство программ по расчёту диаграмм состояния для поиска равновесного состава системы применяют методы, основанные на условной минимизации энергии Гиббса системы или на равенстве химических потенциалов компонентов. Серьезный недостаток этих методов – необходимость использования начальных приближений.

Целью данной работы является дальнейшее развитие предложенного нами в работе [2] способа расчёта и построения политермических сечений фазовых диаграмм тройных систем методом выпуклых оболочек. Он основан на том, что равновесная энергия Гиббса системы является выпуклой оболочкой энергий Гиббса всего набора фаз в ней. Его важными преимуществами являются отсутствие необходимости в начальных приближениях, надёжность поиска равновесного состояния, а также применимость к широкому кругу термодинамических моделей.

Следует отметить, что метод выпуклых оболочек позволяет непосредственно рассчитывать фазовые диаграммы только в экстенсивных координатах (количества компонентов  $n_i$ , объём  $V$  и т.п.). Поэтому предложенный ранее [2] алгоритм построения политермических сечений основан на построении серии изобарно-изотермических сечений с фиксированным шагом  $\Delta T$  и их последующем геометрическом анализе. Он позволяет определять фазовый состав полей полученных сечений, а также применим к широкому кругу тройных систем. Для построения отдельных  $p, T$ -сечений использовалось ядро программы TernAPI [1], разработанное в лаборатории химической термодинамики МГУ.

По сравнению с предыдущей версией данного алгоритма [2] в неё были добавлены следующие усовершенствования:

1. Объединение отдельных точек, разделяющие поля фазовой диаграммы, в непрерывные линии фазовых границ. Это позволяет улучшить графическое отображение фазовых диаграмм, а также упростить оптимизацию параметров термодинамических моделей на основе экспериментальных данных.

2. Ускорение процесса построения политермического сечения на основе рассчитанного набора  $p, T$ -сечений на 2 порядка (3-5 сек вместо ~5 мин) за счёт оптимизации программного кода на MATLAB и перевода его наиболее критичных участков на язык Си.

3. Создание графического интерфейса пользователя

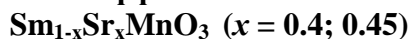
Произведённые улучшения существенно упрощают практическое использование разработанного алгоритма и его программной реализации как в научных, так и в учебных целях. Предполагаемое направление дальнейшего развития – модернизация ядра TernAPI для повышения надёжности расчётов вблизи особых точек диаграммы, а также переход к системам более высокой компонентности.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 11-03-00499-а.

**Литература**

1. Восков А.Л., Воронин Г.Ф. Универсальный метод расчёта изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем. // Журн. физ. химии, 2010, т.84, №4.
2. Дзубан А.В. Расчет политермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем методом выпуклых оболочек: дипломная работа. // [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Фак. наук о материалах]. Москва, 2011, 48 с.

**Магнитокалорический эффект в магнитных полупроводниках**



**Долженкова Юлия Викторовна**

*Студентка*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

В настоящее время активно ведется поиск материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ) в районе комнатной температуры. Эти материалы могут быть использованы в качестве рабочего тела для магнитных холодильников. Наибольшая величина МКЭ наблюдается обычно в районе магнитных фазовых переходов 1-го рода, в особенности, когда они сопровождаются изменениями кристаллической структуры.

В данной работе МКЭ был изучен в магнитных полупроводниках  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.4; 0.45$ ), в которых ранее были обнаружены колоссальное магнитосопротивление и гигантская объемная магнитострикция [1, 2]. МКЭ измерялся как прямым методом (с помощью термопары проводилось непосредственное измерение изменения температуры внутри образца при наложении магнитного поля  $H$ ), так и рассчитывался из измерений линейного теплового расширения и магнитострикции, измеренной в различных режимах (адиабатическом и изотермическом), с использованием термодинамических соотношений:

$$d\lambda = \left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_T dH + \left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_H dT$$
$$\left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_{ad} = \left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_T dH + \alpha \left(\frac{dT}{dH}\right)_{ad} dT$$

где  $\lambda = \Delta l/l$  – относительное удлинение образца;  $\alpha = (\partial\lambda/\partial T)_H$  – коэффициент линейного теплового расширения, а  $(\partial T/\partial H)_{ad} = \Delta T$  – МКЭ. Были измерены температурная зависимость магнитострикции в адиабатическом режиме  $(\partial\lambda/\partial H)_{ad}$  и температурная зависимость магнитострикции в изотермическом режиме  $(\partial\lambda/\partial H)_T$ . Коэффициент линейного теплового расширения рассчитывался из зависимости  $\Delta l/l(T)$ .

Обнаружено, что температурные зависимости  $\Delta T(T)$ , полученные обоими методами, проходят через максимум в районе температуры Кюри  $T_C$ . Величины МКЭ в максимуме достигают больших величин: 0.8 К и 0.4 К в магнитном поле 14.2 кЭ для монокристалла и керамики  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  соответственно, и 1.8 К для керамики  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ . При этом рассчитанные величины МКЭ больше непосредственно измеренных. Особенности МКЭ объяснены в рамках модели магнитного фазового разделения, связанного с присутствием в образцах ферромагнитной и антиферромагнитной (двух типов) фаз.

**Литература**

1. Абрамович А.И., Королева Л.И., Мичурин А.В. Особенности магнитных, гальваномагнитных, упругих и магнитоупругих свойств манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  //ЖЭТФ. 2002. Т. 122. С. 1063-1073.
2. Margina Clara, Ricardo Ibarra M., Abramovich A.I., Michurin A.V., Koroleva L.I. Magnetoelastic properties of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  compounds //J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226-230. P. 999-1001.
3. Рунов В.В., Чернышов Д.Ю., Курбаков А.И., Рунова М.К., Трунов В.А., Огороков А.И. Мезоскопические магнитные неоднородности в низкотемпературной фазе и структура  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.5$ ) перовскита. //ЖЭТФ. 2000. Т. 118. С. 1174-1187.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ**

**2,3-ТЕТРАМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОХИНОЗОЛИН-4 МЕТОДОМ ВЭЖХ**

<sup>1</sup>Дустов Ш.С., <sup>2</sup>Мукаррамов Н.И., <sup>1</sup>Мухамадиев Н.К.

<sup>1</sup>Самаркандский государственный университет, Узбекистан

<sup>2</sup>Институт химии растительных веществ АН РУз, Узбекистан

E-mail: [slava0604@mail.ru](mailto:slava0604@mail.ru)

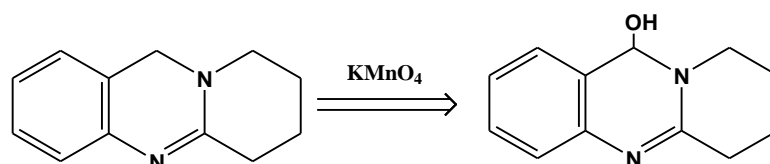
Известно, что хиназолиновые алкалоиды природного происхождения нашли широкое применение в медицине как биологические активные соединения при лечении различных заболеваний, а также является важным промежуточным продуктом для синтеза различных алкалоидов. Исходя из этого изучение различных реакции, в том числе окисления производных хиназолинов является неразрывной частью и определяет актуальности проводимой работы. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии как метод разделения и анализа дает более подробные информации проводимой реакции.

Цель - изучение кинетики реакции окисления 2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохинозолин-4 методом ВЭЖХ.

Исследование по изучению состава и содержания проводилось на жидкостном хроматографе «Agilent-1200» с программным обеспечением.

В качестве разделительной колонки использовали стандартные хроматографические колонки, заполненные сорбентом С-18. В качестве подвижной фазы использовали смесь растворителей – ацетонитрил, метанол и вода с варьированием количественного состава. Детектор - диодноматричный.

Реакция окисления 2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохинозолин-4 перманганатом калия в кислой среде протекает по уравнению:



Найдена оптимальное условие разделения окисления 2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохинозолин-4 элюент – H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>OH=64:35:1. Скорость подвижной фазы – 0,75 мл/мин. Длина ультрафиолетовой волны детектора. По найденному условию изучена кинетика реакции окисления 2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохинозолин-4 с расчетом кинетических характеристик (порядок реакции, константа скорости) и энергии активации реакции.

**Кинетические особенности реакций уретанообразования при взаимодействии гексаметилендиизоцианата со спиртами, содержащими электронодонорные группировки.**

**Карпов С.В., Малков Г.В.**

*Аспирант*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [svkarpov@icp.ac.ru](mailto:svkarpov@icp.ac.ru)*

Как известно из литературы, реакция уретанообразования является структурно-чувствительной [1], поскольку молекулярная организация раствора оказывает существенное влияние на кинетические закономерности взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями (ГСС) [2]. Отсюда следует, что при анализе кинетических закономерностей данных реакций необходимо учитывать то, что реагенты в растворе существуют в виде определенного набора авто- и гетероассоциатов. Анализ литературы свидетельствует о возможности связывания ОН-групп с  $\pi$ -электронами двойной связи полиненасыщенных ГСС с образованием внутри- и межмолекулярных комплексов типа [ОН... $\pi$ ] [3], а также о вероятности существования донорно-акцепторных взаимодействий гидроксильных групп с азидными [1]. Можно предположить, что аналогичные ассоциативные взаимодействия будут присутствовать в системах, содержащих в своем составе тройные связи и азидные группы.

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение возможности образования ассоциатов гидроксильных групп с тройными связями и азидными группами, установление структуры такого рода ассоциатов и их влияния на кинетические закономерности реакции уретанообразования при взаимодействии 2-пропин-1-ола (ПрС) и 1,3-диазидопропан-2-ола (ДАПОЛ) с 1,6-диизоцианатогексаном (ГМДИ). Полученные значения наблюдаемых констант скорости  $k_{эфф}$  в реакциях ДАПОЛ и ПрС с ГМДИ были сопоставлены с аналогичными данными для реакций ГМДИ с соответствующими модельными спиртами – 2-пропанолом и 1-пропанолом (НпС). Кроме того, для изучения влияния тройной связи в ПрС на  $k_{эфф}$  его реакции с ГМДИ были исследованы кинетические закономерности взаимодействия НпС с ГМДИ в присутствии гексина-1. Реакции проводили в растворе метиленхлорида при комнатной температуре ( $[NCO]_0=[OH]_0=2$ ; 0.2 г-экв/л), как в присутствии, так и в отсутствие катализатора (дибутилдилаурината олова). Кинетические исследования осуществляли с использованием метода ИКС.

По результатам работы сделаны выводы о возможности существования внутримолекулярных ассоциатов ОН-групп ДАПОЛа с азидными, а также изучено влияние ассоциатов такой природы на кинетические закономерности.

Выдвинуто предположение о причине увеличения эффективной константы скорости реакции уретанообразования в случае наличия тройных связей в  $\beta$ -положении относительно тройной связи ОН-группы ПрС.

Авторы выражают свою признательность д.х.н. Бадамшиной Э.Р. и Лодыгиной В.П.

**Литература**

1. Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В., Бадамшина Э.Р. Особенности реакций уретанообразования в азидсодержащих средах. // Высокомолекулярные соединения. – 2007. – Т. 49. – № 9. – С. 1658–1664
2. Тигер Р.П., Бехли Л.С., Энтелис С.Г. О роли среды в механизме взаимодействия изоцианатов со спиртами. V. Связь между реакционной способностью спирта и прочностью водородной связи с растворителем.// Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 25. – № 3. – С. 586-591
3. Атовмян Е.Г., Лодыгина В.П., Федотова Т.Н. Внутримолекулярная ассоциация концевых ОН-групп с  $\pi$ -электронами двойной связи в гидроксиполибутиандиенах. // Высокомолекулярные соединения – 1983. – Т. 25. – №8. – С. 1649-1654



**Композиционные мембраны на основе МФ-4СК и сульфированного  
полиэфир(эфир) кетона, модифицированные CeO<sub>2</sub>**

**Кузнецова Екатерина Валерьевна**

*Студентка*

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

*E-mail: svkati@mail.ru*

В настоящее время, наиболее востребованными ионообменными материалами являются перфторированные ионообменные мембраны типа Нафион (российский аналог - МФ-4СК) и сульфированный полиэфир(эфир)кетон (СПЭЭК), имеющие широкий спектр применения в различных областях, в частности, в качестве твердого электролита. Для оптимизации свойств таких мембран целесообразно модифицировать их, что позволит расширить диапазон рабочих температур, повысить проводимость, в том числе при низкой влажности.

Методом *in situ* в порах мембран был синтезирован оксид церия. Эффективность модификации была подтверждена результатами ПЭМ, композиционные мембраны содержат частицы размером 3-7 нм, что хорошо согласуется с размером пор мембраны. Найден способ синтеза мембран, с наилучшими показателями проводимости и хорошими механическими свойствами. По данным ТГА модифицированная мембрана содержит около 2-4 % допанта. Была изучена сорбционная обменная емкость (СОЕ) исследуемых образцов. Для исходного СПЭЭК она составила 1.57 мг-экв/г, что соответствует степени сульфирования 45%. Максимальной СОЕ, 1.68 мг-экв/г, обладает СПЭЭК, содержащий CeO<sub>2</sub>, полученный из раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Модификация мембран МФ-4СК приводит к незначительному увеличению СОЕ, от 0.61 мг-экв/г до 0.63 мг-экв/г.

У композиционных образцов наблюдается значительное увеличение проводимости – более 0.5 порядка по сравнению с исходной мембраной. Максимальные значения проводимости полученных композиционных мембран достигают  $-1.55 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Модификация мембран также приводит к понижению значений энергии активации проводимости.

В случае модификации мембраны СПЭЭК частицами оксида церия, также удается добиться значительного увеличения проводимости, с  $-2.0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  до  $1,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Причем проводимость пустой МФ-4СК немного хуже, чем СПЭЭК, однако такие мембраны механически более крепкие.

Исследована и диффузия различных ионов из водных растворов через полученные мембраны. С ростом концентрации соли, происходит увеличение коэффициентов диффузии ионов через мембрану. В результате модификации мембран МФ-4СК коэффициент диффузионной проницаемости немного уменьшается, это положительный фактор, поскольку вместе с этим уменьшается и скорость диффузии анионов, селективность композитов возрастает. Взаимная диффузия увеличивается. Коэффициенты диффузии для мембраны СПЭЭК ниже, чем для мембраны МФ-4СК. Однако модификация СПЭЭК приводит к значительному уменьшению коэффициентов диффузионной проницаемости.

Были рассчитаны числа переноса катионов и анионов, на основании этих данных можно заключить, что модификация мембраны МФ-4СК в большинстве случаев приводит к увеличению селективности переноса катионов.

**Синтез и строение трифторметильных производных фуллерена C<sub>84</sub>(22)**

*Ланских Мария Андреевна*

*Аспирант*

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

*ФНМ, Москва, Россия*

*E-mail: malanskikh@gmail.ru*

Хотя количество C<sub>84</sub> в фуллереновой саже наибольшее после фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, он изучен значительно хуже. Исследование данного фуллерена осложнено ввиду возможности существования 24 изомеров углеродного каркаса, удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников [1]. Среди них наиболее устойчивыми согласно квантово-химическим расчетам являются изомеры **23** (D<sub>2d</sub>) и **22** (D<sub>2</sub>), содержащиеся продуктах фуллеренового синтеза в соотношении 2:1 [2]. В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы трифторметильные производные 22 изомера фуллерена C<sub>84</sub> с количеством присоединённых групп -12, 14, 16, 20.

При взаимодействии CF<sub>3</sub>I со смесью изомеров фуллеренов C<sub>84</sub> и C<sub>82</sub> в запаянной кварцевой ампуле при температуре 520°C в была получена смесь трифторметильных производных C<sub>84/82</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2n</sub> (n=1-10). В дальнейшем продукт синтеза подвергался двухстадийному хроматографическому разделению с использованием в качестве элюента толуола, гексана и их смесей в разных соотношениях. При медленном испарении элюента или при перекристаллизации из других растворителей наблюдали образование кристаллов. Рентгеноструктурный анализ отобранных кристаллов, проведенный с использованием синхротронного излучения, свидетельствовал об образовании двух изомеров состава C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, двух изомеров состава C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>14</sub> и четырёх изомеров состава C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>. При взаимодействии CF<sub>3</sub>I со смесью изомеров фуллерена C<sub>84</sub> в стеклянной ампуле при температуре 390°C получили смесь производных фуллерена C<sub>84</sub> с числом присоединённых групп от 12 до 20. Продукт реакции подвергли трехстадийному хроматографическому делению в гексане. Из одной фракции наблюдали образование кристаллов, РСА которых подтвердил образование C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>20</sub>.

Для соединений состава C<sub>84/82</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2n</sub> (n=1-10) провели квантово-химические расчёты относительных энергий образования. Было показано, что экспериментально образующиеся производные C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>-I, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>-II, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>14</sub>-I, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>14</sub>-II, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>-I, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>-II, C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>-III и C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>-IV являются наиболее энергетически предпочтительными изомерами данного состава, тогда как производное C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>20</sub> неустойчиво. Для полученных устойчивых производных был предложен путь последовательного полиприсоединения трифторметильных групп в ходе трифторметилирования, тогда как неустойчивый C<sub>84</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>20</sub> не может образоваться при простом присоединении трифторметильных групп к исследованным изомерам C<sub>84</sub>(**22**).

Полученные экспериментальные и теоретические данные легли в основу схемы для предсказания вероятных путей и продуктов последовательного присоединения к высшему фуллерену C<sub>84</sub>(22). Предсказано получение других производных и предполагается осуществить их направленный поиск.

### **Литература**

1. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. // An Atlas of Fullerenes. Dover. Mineola, 2006.
2. Manolopoulos D.E., Fowler P.W. An End to the Search for the Ground State of C<sub>84</sub>. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 1992, №88. p. 3117-3118.

**Разработка задачи «Построение политермических сечений многокомпонентных фазовых диаграмм» для расчётного практикума по химической термодинамике  
Максимов А.И.**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: maksimoff@chemist.com*

Развитие расчетных методов химической термодинамики, в частности, построения фазовых диаграмм, является одним из наиболее динамично развивающихся направлений современного теоретического материаловедения. Имеющиеся в настоящее время расчётные термодинамические задачи общего практикума по физической химии МГУ [1] охватывают только двухкомпонентные системы. Поэтому существует необходимость создания дополнительных учебных задач по расчёту тройных систем и при этом соответствующих современному уровню развития расчётных методов.

Целью разрабатываемой задачи практикума является ознакомление с методом построения многокомпонентных фазовых диаграмм, в частности, политермических поверхностей, сечений и разрезов. Выполнение задачи состоит из следующих шагов:

- 1) Ввод в программу термодинамической модели трехкомпонентной системы на основе имеющихся характеристических функций всех её фаз.
- 2) Построение политермической диаграммы системы и поиск особых точек на ней (эвтектик, перитектик, критических точек и т.п.)
- 3) Построение политермических сечений фазовой диаграммы для различных интервалов температур и линий составов фаз.
- 4) Создание отчета о проделанной работе, включающего в себя анализ рассчитанной многокомпонентной фазовой диаграммы и ее политермических сечений.

Программное обеспечение, используемое при выполнении практической задачи, основано на ядре программы TernAPI [2], дополненного модулем построения политермических сечений [3], и разработанного в данной работе графического интерфейса.

Помимо разработки программного обеспечения в данной работе был предложен и апробирован ряд тройных систем, пригодный для использования в учебных целях. Их можно разделить на несколько групп:

- Модельные (тестовые) системы с тройной эвтектикой, идеальным жидким раствором и взаимно нерастворимыми твёрдыми компонентами
- Солевые системы (LiF-LiCl-LiI, CsNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> и др.)
- Металлические системы (Au-Pt-Pd и др.)
- Системы с органическими компонентами (биурет-мочевина-вода и др.)

Полученных результатов достаточно для разработки учебно-методического пособия для спецпрактикума по химической термодинамике.

**Список литературы**

1. Практикум по физической химии. Термодинамика. Под ред. проф. Е.П. Агеева и акад. В.В. Лунина. Москва, издат. центр «Академия», 2010.
2. Восков А.Л., Воронин Г.Ф. Универсальный метод расчета изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем // Журн. физ. химии, 2010, Т. 84(4), С. 605-613.
3. Дзубан А.В. Расчёт политермических сечений фазовых диаграмм тройных систем методом выпуклых оболочек. Квалификационная бакалаврская работа. Москва, 2011.

**Влияние ингибитора АГАС на кинетику снятия пересыщения по сульфату кальция**

**Малютина Елена Михайловна**

Студентка

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

e-mail: lenamalutina@yandex.ru

Сульфат кальция характеризуется низким значением растворимости, что приводит к осадкообразованию и, следовательно, солеотложению на стенках оборудования и коммуникаций при использовании воды в теплообменных процессах.

Реагентная обработка воды, заключающаяся в дозировании к ней ингибиторов кристаллизации солей, широко распространена для подавления осадкообразования. Чаще всего в качестве ингибиторов используют соли фосфоновых кислот, в число которых входит исследуемый ингибитор марки АГАС, имеющий состав: ОЭДФК (1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота)–50%; АФОН 230-23А (цинковый комплекс динатриевой соли 1-гидрокси-этилендифосфоновой кислоты)–20%, ПАВ-13А марки А (натриевые соли полиамино-метилефосфоновых кислот)-20%, вода-10%.

Согласно литературным данным [1], задавались растворимостью исследуемой соли при комнатной температуре  $C(\text{CaSO}_4)=1,495 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Заданную степень пересыщения  $n=4$  ( $C(\text{CaSO}_4)=0,0598$  моль/дм<sup>3</sup>) создавали путем сливания растворов исходных реагентов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  в эквимольных соотношениях, с последующей гомогенизацией объёма фазы. В качестве эталона служил раствор  $\text{CaSO}_4$  той же концентрации без ингибитора.

Объектом изучения являлась группа модельных растворов  $\text{CaSO}_4$  с ингибитором АГАС в разных мольных соотношениях: АГАС: $\text{CaSO}_4$  (1:600, 1:200, 1:120, 1:60) и влияние соотношения на кинетику снятия пересыщения по  $\text{CaSO}_4$ .  $C(\text{Ca}^{2+})$  в пересчете на  $\text{CaSO}_4$  определяли по стандартной методике комплексонометрическим методом,  $S_{\text{АГАС}}$  - методом кислотно-основного титрования с использованием индикатора метиловый оранжевый в пересчёте на первую ступень диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Кинетика снятия пересыщения представлена в координатах  $C(\text{Ca}^{2+})=f(\tau)$ , на графиках можно выделить три участка: периоды индукции, кристаллизации и выход на равновесие.

Таблица 1. Влияние ингибитора марки АГАС на кристаллизацию сульфата кальция

№ п/п	[CaSO <sub>4</sub> <sup>нач</sup> ], моль/ дм <sup>3</sup>	[CaSO <sub>4</sub> <sup>кон</sup> ], моль/ дм <sup>3</sup>	Соотношение АГАС : CaSO <sub>4</sub>	[АГАС], моль/ дм <sup>3</sup>		$\tau_{\text{инд.}}$ , мин.	$\tau_{\text{крист.}}$ , мин.
				нач. · 10 <sup>3</sup>	конеч. · 10 <sup>3</sup>		
1		0,01798	0	0	0	100	3855
2	0,0598	0,01817	1:600	0,09967	-	126	3062
3		0,01845	1:200	0,29900	0,23425	126	3062
4		0,01835	1:120	0,49833	0,48021	126	3062
5		0,01840	1:60	0,99667	1,00665	126	3062

Исходя из экспериментальных данных (табл.1), можно сделать следующие выводы: снятие пересыщения до значения растворимости  $\text{CaSO}_4$  не достигается; влияние ингибитора АГАС заключается в увеличении периода индукции на 26%, сокращении периода кристаллизации на 20,6% и незначительному увеличению растворимости  $\text{CaSO}_4$  по сравнению с раствором без ингибитора; увеличение соотношения АГАС: $\text{CaSO}_4$  в изученном диапазоне не оказывает влияния на кинетику снятия пересыщения, что создает возможность минимизации расхода ингибирующей добавки.

### Литература

1. Химическая энциклопедия. М.: Химия, 1990. Т.2.

Работа выполнена под руководством доц. Почиталкиной И.А.

**Межмолекулярные взаимодействия в бензольных растворах органических жидкостей**

**Межуев Роман Андреевич**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
e-mail: r.mejuev@mail.ru*

До настоящего времени возможности рентгенографического и нейтронографического изучения структуры жидкостей остаются весьма скромными, поэтому исследователи прибегают к анализу, температурной и концентрационной (в случае растворов) зависимостей различных физико-химических свойств органических жидкостей и их растворов [1, 2]. В данной работе с целью выявления характера молекулярных взаимодействий в бензольных растворах органических жидкостей изучены физико-химические свойства растворов бензол–циклогексан, бензол–метанол, бензол–ацетон, бензол–ацетонитрил и хлорбензол–ацетонитрил (для сравнения). В качестве второго компонента выбирались органические жидкости, молекулы которых сильно отличаются по своим электрооптическим параметрам (дипольным моментам, средней поляризуемости).

Были измерены показатель преломления, скорость ультразвука и плотность растворов. Показатель преломления измерялся с помощью рефрактометра ИРФ-23 на длине волны 632,8 нм. Скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц, плотность – пикнометрическим методом, и по формуле Лапласа определялась адиабатическая сжимаемость. Были рассчитаны избыточные молярный объем, адиабатическая сжимаемость, вязкость, молярная рефракция, диэлектрическая проницаемость и проанализированы концентрационные зависимости указанных параметров (для расчетов использовались как данные, полученные автором, так и литературные данные).

Проанализированы факторы, влияющие на поведение избыточных функций: i) различие молекулярных взаимодействий между молекулами одного сорта и молекулами разных сортов; ii) различие в размерах, форме и структуре молекул растворителя и растворенного вещества; iii) изменение структуры растворов, например, изменение ориентационных корреляций молекул. Предполагается, что в системах растворов бензол–циклогексан, бензол–ацетон, бензол–ацетонитрил структура растворов определяется универсальными взаимодействиями, а именно ориентационными, индукционными и дисперсионными. Обсуждается роль специфических молекулярных взаимодействий: водородных связей между молекулами метанола в системе бензол–метанол; и взаимодействий Cl...Cl, приводящих к хлорагрегации, в растворах хлорбензол–ацетонитрил. Проведенные оценки каждого типа взаимодействий показали, что главную роль в структурировании растворов играют ориентационные взаимодействия. Наиболее отчетливо они проявляются в системах, в которых молекулы растворяемого вещества имеют большой дипольный момент.

**Литература**

1. Ланшина Л.В., Абрамович А.И. Сжимаемость, молекулярное светорассеяние и структура спиртовых растворов бензола //Журнал физической химии. 2005. 79(2). С. 711-715.
2. Ланшина Л.В., Абрамович А.И. Зависимость молекулярных взаимодействий в системе хлорбензол–*o*-хлортолуол от состава растворов //Журнал физической химии. 200. 82(11). С. 2062-2067.

**Параметрическая идентификация моделей термодинамических свойств бинарных растворов ассоциированных неэлектролитов**

**Митрофанов М.С.**

*аспирант*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

[mitrofanov\\_mephi@mail.ru](mailto:mitrofanov_mephi@mail.ru)

В работе представлена автоматизированная система, предназначенная для обработки экспериментальных данных и долговременного хранения результатов. Задача идентификации решается системой как задача глобальной оптимизации с помощью метода мультистарта. Система состоит из базы данных и приложения-клиента, с помощью которого решаются следующие задачи: извлечение и добавление информации, содержащейся в базе данных; решение задачи параметрической идентификации моделей; математическое моделирование экспериментальных данных.

Были идентифицированы параметры моделей, описывающих давление насыщенного пара над растворами для полностью смешиваемых бинарных систем алкилгалогенид – алифатический спирт во всей области составов по экспериментальным данным работ [1,2]. Для всех изученных систем получены решения, описывающие экспериментальные данные с относительной погрешностью, не превышающей 3%. Во всех системах погрешность моделирования оказалась заметно ниже при выборе в качестве растворителя алкилгалогенида. Установлено, что при использовании параметров модели, найденных по давлению пара, с высокой точностью описываются данные по концентрационным зависимостям избыточных молярных энергий Гиббса  $G^E$ .

На примере систем [3,4] рассмотрено решение задачи расчета давления пара над бинарными жидкими смесями с использованием оценок параметров модели, полученных при моделировании концентрационных зависимостей энтальпий смешения.

В качестве средства разработки был выбран язык программирования Python, представляющий собой высокоуровневый интерпретируемый язык программирования. Недостаток языка - сравнительно низкое быстродействие, - который свойственен интерпретируемому языку программирования, компенсируется за счет наличия специализированных дополнений NumPy и SciPy, специально предназначенных для проведения научных вычислений. Это позволяет достигать быстродействия, сопоставимого с программным кодом, написанным на языке C. Так, например, в системе для поиска локального минимума использовался метод Ньютона-Рафсона, реализованный на языке Фортран и входящий в библиотеку SciPy.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Кадры инновационной России» (Государственный контракт № П2274).

**Литература**

1. Martinez S., Garriga R., Perez P.I, Gracia M. // J. Chem. Eng. Data. 2001. v. 46. p.535-540.
2. Garriga R., Martinez S., Perez P., Gracia V. // J. Chem. Eng. Data. 2002. v. 47. p. 322-328.
3. Abdallah Dahmani, Ahmed Ait Kaci, Jacques Jose // Fluid Phase Equilibria. 1997, v. 134 p. 255-265
4. Kamel Khimeche, Abdallah Dahmani, Jacques Jose // J. Chem. Thermodynamics. 2008. v. 40, p. 777–781

**Термодинамические свойства соединения  $\text{Ag}_3\text{TeBr}$**

**Мороз Николай Владимирович**

*Ассистент, к.ф.-м.н.*

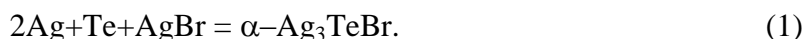
*Национальный университет водного хозяйства и природоиспользования,  
кафедра физики, Ривнэ, Украина*

*E-mail: riv018@i.ua*

Сплавы части  $\text{Ag-Te-AgBr}$  концентрационного треугольника  $\text{Ag-Te-Br}$  образуют две квазитройные системы  $\text{Ag-Ag}_2\text{Te-AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{Te-Te-AgBr}$ . Вдоль разреза  $\text{Ag}_2\text{Te-AgBr}$  установлено образование соединения  $\text{Ag}_3\text{TeBr}$  (I). Тернарная фаза выделяется из расплава при  $T=713$  К по перитектической реакции с  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Температура изменения кристаллической структуры составляет  $520\pm 20$  К.  $\text{Ag}_3\text{TeBr}$  является суперионной фазой [2].

Цель работы: методом эдс определить значения характеристических функций низкотемпературной  $\alpha\text{-Ag}_3\text{TeBr}$ .

Методами физико-химического анализа исследовано  $T-x$  пространство подсолидусной части  $\text{Ag}_2\text{Te-Te-AgBr}$ . Триангуляцию пространства осуществляют линии двухфазных равновесий, связывающих (I) с  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  и  $\text{Te}$ . Реакция серебра с гетерогенной смесью фаз осуществлена в гальваническом элементе конструкции  $\text{C|Ag|стекло Ag}_3\text{GeS}_3\text{I|B|C}$ . Порошкообразные составляющие ячеек ( $\text{C}$  – токовые (графитовые) электроды, серебро, стеклообразный сплав  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$  с чисто ионной ( $\text{Ag}^+$ ) электропроводностью,  $\text{B}$  – сплавы с концентрационного пространства  $\text{Ag}_3\text{TeBr-Te-AgBr}$ ) впрессовывали в сквозные отверстия диаметром 2 мм, изготовленные во фторопластовой основе, до плотности  $\rho = (0.93\pm 0.02)\rho_0$ , где  $\rho_0$  – экспериментально определенная плотность литых сплавов. Изучение зависимости величины эдс ячеек от температуры выполнены в интервале 415–495 К. Нижняя граница интервала отвечала установлению постоянного значения эдс ячейки за время, не превышающее 7–10 минут. Полнота связывания диффундирующих  $\text{Ag}^+$  в равновесную смесь фаз  $\text{B}$  подтверждена в отдельных экспериментах, путем рентгенофазового анализа механических смесей порошкообразных серебра и составов  $\text{B}$ , выдержанных в описанных температурном и временном интервалах. Потенциалообразующий процесс синтеза (I) осуществляется по схеме



Для температурной зависимости эдс гальванического элемента получено уравнение

$$\varepsilon = (0.14385 + 2.136 \cdot 10^{-4}T) \text{ В}, R^2 = 0.9910. \quad (2)$$

Энергия Гиббса для процесса образования (I) из элементов при температуре  $T$  определяется уравнением:

$$\Delta G_{T, \alpha\text{-Ag}_3\text{TeBr}} = 2\Delta G_{T, \text{реакции (1)}} + \Delta G_{T, \text{AgBr}} \quad (3)$$

На основании  $\Delta G_{T, \text{реакции (1)}} = nF\varepsilon$  ( $n$  и  $F$  – валентность потенциалоформирующего иона ( $\text{Ag}^+$ ) и число Фарадея, соответственно) с учетом (2) и данных  $\Delta G_{T=298, \text{AgBr}}^0 = -22.93$  ккал/моль,  $\Delta H_{T=298, \text{AgBr}}^0 = -23.78$  ккал/моль [1], уравнение (3) преобразуется к виду:

$$\Delta G_{T, \alpha\text{-Ag}_3\text{TeBr}} = (-127.26 - 0.0294T) \text{ кДж/моль}.$$

Выводы: значения характеристических функций процесса образования  $\alpha\text{-Ag}_3\text{TeBr}$ , из элементов, при стандартных условиях ( $p=10^5$  Па,  $T=298$  К) составляют:  $\Delta G^0 = -136.1$  кДж/моль,  $\Delta H^0 = -127.3$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = 29.4$  Дж/(моль·К).

**Литература**

1. Карапетьянс М.Х. Химическая термодинамика. М.-Л.: Госхимиздат. 1953.
2. Blanchik R., Dreisbach H.A. The phase diagrams of  $\text{Ag}_2\text{X-AgY}$  ( $\text{X}=\text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Y}=\text{Cl, Br, I}$ ): mixtures and the structure of  $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$  // Journal of solid state chemistry. 1985, V. 60, P. 115-122.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ  
ЦИАНИРОВАНИЯ ВЫСШИХ СПИРТОВ

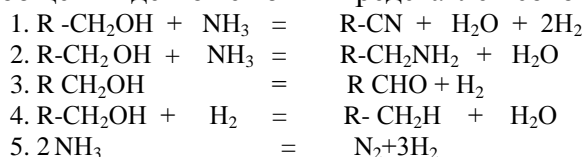
Мурадова Д.К.

Самаркандский государственный университет, Узбекистан

E-mail: kadir-muradov@rambler.ru

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан поисками эффективных путей использования природных ресурсов, а также промышленных отходов для получения химических веществ с высокой потребительской ценностью. К таким веществам в частности относятся нитрилы - реакционноспособные соединения - обладающие целым комплексом ценных физико-химических свойств, и в силу этого находящие широкое и разнообразное применение в различных отраслях народного хозяйства.

Основной целью данной работы является изучение термодинамических закономерностей синтеза высших нитрилов из спиртов и аммиака на примере цианирования пентадецилового спирта. Процесс цианирования пентадецилового спирта в нитрилы в общем виде может быть представлен совокупностью следующих реакций:



Следует указать, что для большинства указанных выше соединений не имеется точных термодинамических данных, позволяющих определить свободную энергию Гиббса. Поэтому для ее вычисления был использован приближенный метод Ван-Кревелена и Чермина. Для проверки данного метода были вычислены значения энергии Гиббса для пентадецилового спирта, термодинамические характеристики которого известны из литературы. Расхождение расчетных и литературных данных составляет около 1 % отн. На основании литературных и расчетных данных были вычислены константы равновесия для каждого компонента параллельно идущих реакций, значения которых представлены в таблице.

Таблица

Значения вычисленных значений константы равновесия.

	T, K	R-CH <sub>2</sub> OH	R-CN	R-NH <sub>2</sub>	RCHO	R-H	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CO
1	300	+11,08	-40,22	-25,29	+3,55	-13,56	2,78	39,79	23,393
2	400	-12,18	-49,10	-40,65	-16,24	-29,39	0,75	29,25	19,13
3	500	-26,14	-54,43	-49,60	-28,12	-39,42	-0,52	22,89	16,25
4	600	-35,45	-54,83	-54,83	-36,02	-46,39	-1,39	18,64	14,33
5	700	-42,64	-57,88	-60,15	-42,21	-51,53	-2,04	15,58	12,96
6	800	-48,04	-60,16	-64,13	-46,87	-55,46	-2,54	13,29	11,93
7	900	-52,24	-61,94	-67,2	-50,48	-58,58	-2,93	11,50	11,13
8	1000	-55,60	-63,36	-69,71	-53,39	-60,93	-3,25	10,06	10,48
Литературные данные									
	300	10,226				-13,554			
	400	-12,226				-29,389			

Из данных таблицы вычислены константы равновесия параллельно идущих реакций. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: термодинамическая вероятность протекания реакции цианирования пентадецилового спирта начинается с 600<sup>0</sup>K, так как до этой температуры значения константы равновесия имеет отрицательный знак, с возрастанием температуры уменьшается образование амина, в изученном интервале температур термодинамически маловероятно образование соответствующего альдегида.



Оптимизация параметров термодинамических моделей алюмосиликатных фаз с использованием генетического алгоритма

Нехорошев Евгений Евгеньевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nekhoroshev-chem@mail.ru

Изучение физико-химических равновесий с участием алюмосиликатных фаз, в частности, фаз цеолитной группы, является важным составляющим для процессов промышленного получения металлического алюминия в процессе Байера. Экспериментальное определение их термодинамических функций является кропотливой и дорогостоящей процедурой. Поэтому становится актуальной разработка полуэмпирических и эмпирических методов оценки термодинамических свойств этих веществ. Хотя в литературе был предложен ряд достаточно простых и удобных в использовании моделей (аддитивных вкладов [1], полимерная модель [2] и др.), в них не учитывается вклад структурных параметров в оцениваемое свойство, поэтому они обычно применяются только для определенного класса структурно родственных соединений.

Целью данной работы была оценка энтальпий образования и теплоемкостей цеолитных фаз в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Для этого использовались аддитивная и полимерная модели. При оптимизации параметров модели соединения с известными свойствами обычно разбивают на две выборки: обучающую и тестирующую. Так как число исследованных цеолитных фаз (~15) не достаточно для построения надёжной обучающей выборки, то мы предположили, что в неё можно включить не только цеолиты, но и соединения из других структурных групп при условии компенсации структурных различий надлежащим подбором обучающей выборки. В то же время для тестирования модели можно использовать только исследованные цеолитные фазы.

Так как существует огромное количество вариантов разбиения соединений [3] на обучающую и тестовую выборки, для его автоматической оптимизации нами использовался генетический итерационный алгоритм. Каждой фазе соответствовала координата двоичного вектора, принимавшая значения 1 или 0 (фаза соответственно входит или не входит в обучающую выборку). Целевой функцией была сумма квадратов отклонений прогнозируемых значений от экспериментальных.

Результаты прогнозирования стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  цеолитных фаз [2] методом аддитивных вкладов приведены на рис. 1. В целом, точность предсказания стандартных энтальпий образования (0,57% для метода аддитивных вкладов и 0,85% для полимерной модели) является вполне приемлемой для дальнейших расчетов фазовых равновесий с участием этих соединений и жидкой фазы, моделирующей раствор в процессе Байера.

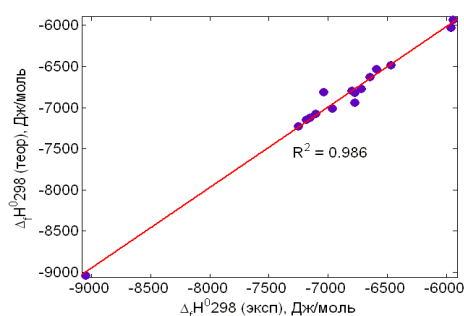


Рис. 1. Результаты прогнозирования  $\Delta_f H^0$  цеолитных фаз методом аддитивных вкладов.

Список литературы

1. A. La Iglesia, A.J. Aznar. A method of estimating the Gibbs energies of formation of zeolites // *Zeolites*, V. 6, 1986, pp. 26 – 29.
2. S.V. Mattigod, B.P. McGrail. Estimating the standard free energy of formation of zeolites using the polymer model // *Microporous and Mesoporous Materials* V. 27, 1999, pp. 41–47
3. T.J.B. Holland, R. Powell. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. metamorphic Geol.*, V. 16, 1998, pp. 309 - 343

**Термодинамика сублимации комплексов М(II)-EP-II (M=Co, Ni, Cu, Zn)**

**Погонин Александр Евгеньевич**

Студент

*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*кафедра физики, Иваново, Россия*

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

Исследованы процессы сублимации Me(II)-этиопорфиринов-II (в ряду Co, Ni, Cu, Zn) (рис. 1) методом высокотемпературной масс-спектрометрии на приборе МИ-1201, модифицированном для высокотемпературных исследований. Испарение исследуемых соединений проводилось из ячейки Кнудсена, выполненной из молибдена и имевшей отношение площади эффузионного отверстия к поверхности испарения около 1/1000.

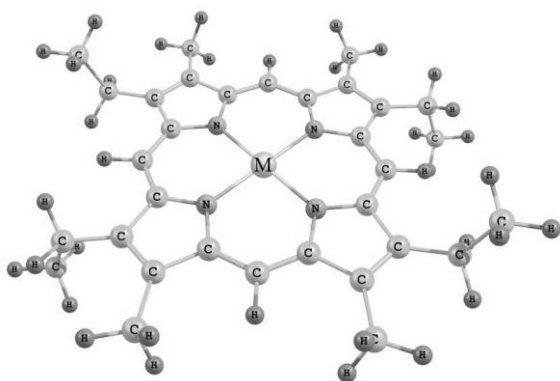


Рис. 1. Геометрическая модель молекул М(II)-EP-II (M=Co, Ni, Cu, Zn)

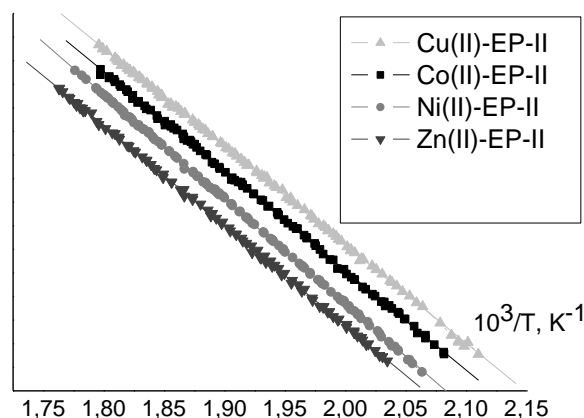


Рис.2. Зависимость  $\ln(IT)$  для молекулярного иона М(II)-этиопорфиринов-II от обратной температуры.

Насыщенные пары этиопорфиринов-II кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) были изучены в интервале температур 480-556 К, 484-563 К, 474-556 К, 490-567 К, соответственно. При температуре эксперимента и ионизирующем напряжении 40 В в масс-спектрах всех соединений найдено по 2 группы пиков, которые соответствовали одно- и двухзарядным ионам. Наиболее интенсивными в этих группах являлись пики, которые соответствуют молекулярным формам исследуемых веществ, остальные образуются в результате диссоциативной ионизации с отрывом метильных и этильных групп от макрогетероцикла. Расчетные изотопные распределения для соответствующих молекулярных и осколочных ионов согласуются с экспериментальными результатами. Ионов, соответствующих разрушению макрогетероцикла при электронной ионизации, не зарегистрировано, что подтверждает высокую устойчивость порфиринового комплекса. Центральный атом металла слабо влияет на характер фрагментации молекул порфиринов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II).

При исследовании температурных зависимостей ионных токов измерения проводили в 90-110 точках; гистерезисного явления не наблюдалось. По второму закону термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации  $\Delta H_s^0(T)$ , кДж/моль: Co(II)-EP-II 175.4(4); Ni(II)-EP-II 184.4(2); Cu(II)-EP-II 173.2(3); Zn(II)-EP-II 175.9(4).

**Слова благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00884а).

Автор выражает признательность д.х.н., проф. Гиричеву Г.В. за помощь в работе.

**XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**

**Фотохимия водных растворов 4,4-бис(4-гидрокси-фенил) валериановой кислоты в свободном состоянии и в супрамолекулярном комплексе с  $\beta$  – циклодекстрином**

**Саломатова Виктория Александровна**

Студент

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,

Новосибирск, Россия

E-mail: [salomatova@ngs.ru](mailto:salomatova@ngs.ru)

4,4-бис(4-гидроксифенил) валериановая кислота (DPA) используется в промышленности в производстве фенолформальдегидных и эпоксидных смол, покрытий и красок для принтеров. DPA является близким структурным аналогом широко известного бисфенола А и, наряду с некоторыми представителями класса бисфенолов, может проявлять эстрогенную и токсическую активность в природных экосистемах [1]. Одним из перспективных методов очистки сточных вод от данных соединений может являться фотохимический метод с использованием солнечного или искусственного света.

Было известно, что DPA образует устойчивый комплекс включения с  $\beta$  – циклодекстрином ( $\beta$ -CD) и образование комплекса приводит к значительному увеличению скорости фотодеградации DPA под действием УФ-света [2].

В данной работе изучались фотохимия и фотофизика водных растворов DPA и ее комплекса с  $\beta$ -CD (DPA- $\beta$ -CD) методами времязрешенной флуоресценции (EPLD-280,  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм,  $\tau_{\text{имп}} = 0.8$  нс) и лазерного импульсного фотолиза (Nd:YAG лазер,  $\lambda_{\text{возб}} = 266$  нм,  $\tau_{\text{имп}} = 6$  нс).



Было установлено, что образование комплекса DPA- $\beta$ -CD приводит к значительному увеличению времени жизни и квантового выхода флуоресценции. Данный факт связан с экранированием возбужденного состояния DPA от тушения молекулами растворителя при включении бисфенола в полость циклодекстрина.

Методом импульсного фотолиза установлено, что первичным фотохимическим процессом, протекающим при УФ- возбуждении водных растворов DPA и комплекса DPA- $\beta$ -CD является фотоионизация с образованием радикальной пары феноксильный радикал ( $\text{ArO}^\bullet$ ) – гидратированный электрон ( $e_{\text{aq}}^-$ ).

Было установлено, что феноксильный радикал гибнет по второму порядку с константами  $2k_2 = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  для DPA и для системы DPA- $\beta$ -CD –  $3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Хроматографические данные свидетельствуют об образовании одного основного продукта фотолиза DPA, вероятно являющегося продуктом гидроксирования в ароматическое кольцо.

Квантовый выход однофотонной ионизации DPA составил  $\phi(266 \text{ нм}) = 9 \times 10^{-3}$ . Комплексообразование с  $\beta$ -CD приводит к возрастанию величины квантового выхода до  $\phi(266 \text{ нм}) = 4.1 \times 10^{-2}$ , связанному с увеличением времени жизни возбужденного состояния DPA при включении в полость  $\beta$ -CD, что является основным отличием между фотохимией свободной и закомплексованной формы DPA.

### Литература

1. Chen M.-Y., Ike M., Fujita M. // Environmental Toxicology. 2002. №.17. p. 80-86
2. Guo L., Wang B., Huang W., Wu F., Huang J. // Book of Abstract of International Conference on Environmental Science and Information Application Technology. 2009. №.3 p.322

**Искусственное получение гидратов метана в статических условиях**

**Семенов Матвей Егорович**

*М.н.с.*

*Институт проблем нефти и газа сибирского отделения РАН, г. Якутск, Россия*

*Xotoy\_82@mail.ru*

Известно, что газовые гидраты – кристаллические соединения, характеризующиеся свойством содержать газ в концентрированном состоянии. С практической точки зрения это свойство определяет перспективу разработки методов хранения и транспортировки природного (попутного газа) в виде гидрата. Кроме того, актуальными остаются исследования, касающиеся получения химических веществ в результате применения нетрадиционных методов активации химических процессов в низкомолекулярных углеводородных газах. Так, было установлено, что механоактивация синтетических гидратов природного газа позволяет получать сравнительно тяжелые углеводороды, а также газовую фазу, содержащую до 75 об.% водорода. Однако, широкое развитие технологий с применением синтетических гидратов сдерживается необходимостью решения задач, связанных с повышением крайне низкой скорости их образования, а также получением твердой фазы, насыщенной газом - гидратообразователем. Как правило, для повышения скорости гидратообразования используется тонкодисперсное распыление воды или растворов, содержащих добавки типа ПАВ в объем газа, высокоскоростное перемешивание таких систем, в том числе посредством барботирования, то есть технологические приемы, позволяющие интенсифицировать этот процесс за счет увеличения поверхности контакта фаз.

Таким образом, целью настоящей работы являлось получение искусственных гидратов метана в статических условиях с высоким содержанием гидратообразователя в твердой фазе. Специальные камеры повышенного давления заправлялись расчетным количеством метана (чистота 99,9 %) и воды, помещались в инкубатор-холодильник MIR-254, в котором с точностью  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  задавалась начальная температура и затем корректировалась по мере самопроизвольного снижения давления в результате образования гидрата.

Температурный режим от 279K до 268K при давлении 5МПа был определен по методике Истомина из равновесных условий гидратообразования метана. Для повышения площади поверхности контакта гетерогенных фаз использовалась металлическая конструкция (МК). Металлическая конструкция (МК) помещалась внутрь камер до заправки их газом и водой. МК была выполнена из стальных пластин, следующего состава: C<0.005, Si>1.65, Mn – 0.09, Cr – 0.02, Ni – 0.08, Mo – 0.014, Cu – 0.06, Fe – остальное. В качестве растворов, на основе которых синтезировались гидраты, использовались: дистиллированная вода и «вторичная» вода, оставшаяся после разложения гидрата. Так, воду после разложения гидрата фильтровали и отстаивали при T = 25°C в течение суток. Разложение получаемых образцов гидратов метана проводили в термостате при температуре 5°C и атмосферном давлении.

Газонасыщенность полученных гидратов ( $\alpha$ ) рассчитывали на основании измерений объемов выделяющегося газа при разложении известного количества гидрата, исходя из того, что теоретически в 1 л гидрата может содержаться 160 л газа. Количество выделяемого при разложении полученных гидратов газа измеряли с помощью газового счетчика.

Проведенные эксперименты показали, что вторичная вода, то есть вода, ранее участвовавшая в гидратообразовании, способствует интенсификации процесса накопления гидрата в статических условиях.

Таким образом, показано, что в статических условиях путем использования дополнительной металлической поверхности и вторичной воды удалось получить гидраты с высокой газонасыщенностью.

**Структура гранулированного сшитого полиметакрилата никеля**

*Титова О.И.\*, Трофимова Н.Н.\*, Карпюк Е.А.\*\**

*\*аспирант, \*\* к.х.н. старший научный сотрудник*

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

*E-mail:titovaohana@inbox.ru*

Гранулированные сополимеры акриловой и метакриловой кислот с дивинилбензолом, а также ряд других аналогичных материалов, широко используются в качестве ионообменников при разделении смесей веществ (в первую очередь электролитов) в растворах. В некоторых случаях оказывается, что свойства полимерных материалов зависят от их надмолекулярной структуры.

В частности, обнаружено, что одна и та же гранула катионита полиметакрилового типа КБ-4П2 в Na-форме, в одном случае в сухом и в другом случае в набухом в воде состояниях, после помещения в раствор хлорида никеля достигает разных стационарных объемов. Сухая гранула, помещенная в раствор хлорида никеля, увеличивает свой объем, но не достигает того объема, который получается в случае предварительно набухшей гранулы. Причем, различие в объемах увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора хлорида никеля.

В настоящей работе предпринято изучение надмолекулярной структуры данной системы с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии.

Первый метод показал, что дифрактограмма слоя ионита в Na<sup>+</sup> форме представляет собой широкое аморфное гало с максимумом на 31°. Для двух типов набухших зерен (размер порядка 0.25- 0.5 мм) ионита в Ni<sup>2+</sup> форме дифрактограммы представляют собой аморфные гало с двумя широкими максимумами на 16° и 32°. Такая их форма аналогична дифрактограммам большинства других аморфных ориентированных полимерных материалов, таких как вытянутые пленки и волокна. Это указывает на то, что как при помещении сухого зерна сшитого полиметакрилата в Na<sup>+</sup> форме в растворе хлорида никеля (зерно при этом набухает), так и при помещении предварительно набухшего зерна в Na<sup>+</sup> форме в растворе хлорида никеля (зерно при этом сжимается) происходит определенная структурная организация участков макромолекулярных цепей.

Анализ XAFS-спектров поглощения зерен набухшего сшитого полиметакрилата в Ni<sup>2+</sup> форме по K-краю атома Ni показал, что внутри гранул не содержится гидроксида никеля, образование которого можно было бы предположить, и который мог бы препятствовать диффузии воды в гранулу в процессе ее набухания. При этом атом Ni в грануле содержит в первой координационной сфере 6 атомов кислорода, а вторая координационная сфера выражена очень слабо. Предположительно в первой сфере атом Ni координирует две карбоксильные группы и четыре молекулы воды. Эти данные указывают на то, что различия в свойствах сшитого полиэлектролита в Ni<sup>2+</sup> форме при его получении из разных состояний определяются именно различными надмолекулярными состояниями.

Вероятно, различие в объемах одного и того же зерна ионита в двух стационарных состояниях объясняется тем, что в процессе замены ионов Na<sup>+</sup> на Ni<sup>2+</sup> во внешнем слое изначально сухой гранулы образуется настолько менее эластичная внешняя оболочка, что она не позволяет набухающему полимерному каркасу внутри нее приобретать то же морфологическое состояние, которое образуется при ионном обмене на предварительно набухшей грануле.

**Окислительные превращения оротовой кислоты под действием гипохлорит-ионов**

**Ольга Валерьевна Титоревич**

*Студент*

*Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет,  
фармацевтический факультет, Витебск, Беларусь*

*E-mail: titorovicholga@gmail.com*

Совсем недавно установлено, что хлорноватистая кислота (НОСl), содержащая высокоактивную окислительную группу – гипохлорит-ион, образуется в организме и является основным защитным компонентом иммунной системы против бактерий и вирусов. В организме человека гипохлорит-ионы способны моделировать окислительную функцию цитохрома Р-450 печени, благодаря чему растворы гипохлорит-ионов используются как лекарственное средство, в том числе инъекционно. Превращения лекарственных веществ и других субстратов в организме человека при взаимодействии с гипохлорит-ионами представляют научный и практический интерес.

Особый интерес для исследований в этом направлении представляет оротовая – 2,6-диоксипиримидин-4-карбоновая – кислота (ОК), которая является компонентом всех живых клеток и непосредственным предшественником синтеза нуклеиновых кислот, в частности, на стадии образования пиримидиновых оснований. ОК оказывает стимулирующее влияние на белковый обмен, ускоряет регенерацию печеночных клеток, способствует снижению уровня холестерина в крови, а также улучшает сокращение миокарда, благоприятно сказывается на репродуктивной функции и процессах роста. ОК и ее соли используют в качестве фармакологических средств для лечения многих заболеваний печени, желчевыводящих путей, сердца, сосудов и мышц.

Данная работа является продолжением наших исследований кинетики и механизма окислительного превращения биологически активных веществ под действием гипохлорит-ионов [1-2].

Исследования окислительного превращения проводили при термостатировании исследуемых растворов в интервале 0-37°C. За кинетикой следили спектрофотометрически по накоплению продуктов реакции. Реакцию среды рН создавали с помощью водородфосфатного буфера. Подготовленные пробы исследуемых растворов термостатировали, затем смешивали и через определенные промежутки времени определяли накопление продуктов реакции.

Кинетическую обработку результатов осуществляли на основе кинетических кривых, с помощью которых рассчитывали скорость реакции, определяли порядок реакций по реагентам. Установлен кинетический закон скорости, определена константа скорости и активационные параметры реакции. Показано, что температурная зависимость скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса.

На основе анализа кинетических закономерностей и представлений о механизме реакций предлагается наиболее вероятный механизм окислительного превращения ОК под действием гипохлорита.

Полученные экспериментальные данные были использованы для разработки методики определения ОК в лекарственных средствах.

Проведенные исследования могут быть моделью для изучения окислительного превращения других биологически активных веществ под действием гипохлорита *in vitro* и *in vivo*.

**Литература**

1. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Зябкина О.А. Кинетика реакции окисления пентоксила гипохлорит-ионами // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 3. С. 353-356.
2. Kheidorov V. P., Ershov Yu. A., Chalyi G. Yu., Titorovich. O. V. Oxidation of 1,3,7-trimethylxanthine by hypochlorite ion // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. 2011. Vol.85, № 8. P. 1358-1362.



**Исследование твердых комплексонов металлов IIIA-подгруппы с биологически активными комплексонами**

**Толкачева Людмила Николаевна\***

*сотрудник*

*Тверской государственной университет, химический факультет, Тверь*

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

Иминодиянтарная (ИДЯК) и этилендиамин-N,N'-диянтарная (ЭДДЯК) кислоты являются экологически безопасными и биологически активными комплексонами на основе янтарной кислоты. Показана их высокая эффективность за счет синергетического эффекта от одновременной транспортировки незаменимых аминокислот и легкоусвояемых ионов металлов в виде комплексных соединений[1,2]. Комплексоны на основе комплексонов, производных янтарной кислоты, на порядок эффективнее для растений чем неорганические соли.

Ранее нами было выявлено, что ИДЯК и ЭДДЯК образуют устойчивые комплексы со всеми металлами IIIA-подгруппы таблицы Д.И.Менделеева. Вычислены их константы устойчивости [3,4,5]. Для получения информации о строении комплексов, характере химических связей в них, их термической устойчивости были выделены средние комплексы металлов IIIA-подгруппы с исследуемыми комплексонами в твердом виде и проведен их ИК спектроскопический и термический анализ.

Анализируя ИК спектры, по значению  $\nu_{\text{as}}^{\text{C-O}} > 1625 \text{ см}^{-1}$  определили ковалентный характер связи Me-O. Ковалентность связи увеличивается в комплексах от алюминия к индию, согласно увеличению разности  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}^{\text{C-O}} - \nu_{\text{s}}^{\text{C-O}}$ .

По результатам термического, ИК-спектроскопического и потенциометрических методов сделано предположение, что дентатность ИДЯК в комплексах со всеми изученными нами металлами равна четырем, а дентатность ЭДДЯК изменяется от 4 в комплексах с алюминием и галлием до 6 с индием и таллием(III). Построены предполагаемые структурные формулы исследуемых комплексонов.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.-11», государственный контракт № 8999p/14144 от 19.04.2011.*

### **Литература**

1. Никольский В.М., Смирнова Т.И., Светогоров Ю.Е., Халяпина Я.М., Толкачева Л.Н. Способ предпосевной обработки семян // Патент на изобретение № 2399183. 20.09.2010 Бюл. № 26.
2. Халяпина Я.М., Смирнова Т.И., Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Воздействие магнитного поля и металлокомплексов биологандов, производных янтарной кислоты, на содержание растительных пигментов в шпинате// II Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», сборник статей. Пермь, 2010, 367 - 371
3. Толкачева Л.Н. Концентрационные и термодинамические характеристики комплексообразования  $\text{Al}^{3+}$  с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой в водных растворах// Современные проблемы науки и образования. 2011, 3. (URL: [www.science-education.ru/97-4710](http://www.science-education.ru/97-4710))
4. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Термодинамические характеристики образования комплексов иона  $\text{Al}^{3+}$  с иминодиянтарной кислотой в водных растворах// Журн. физической химии. 2012, 3, 466 – 469.
5. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Комплексообразование галлия (III) с иминодиянтарной кислотой// VI конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2011, 139.

\*Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Никольскому В.М. за помощь в подготовке тезисов

Газотранспортные свойства углерод-полимерных композитов на основе графитовой фольги.

Филимонов Станислав Владимирович

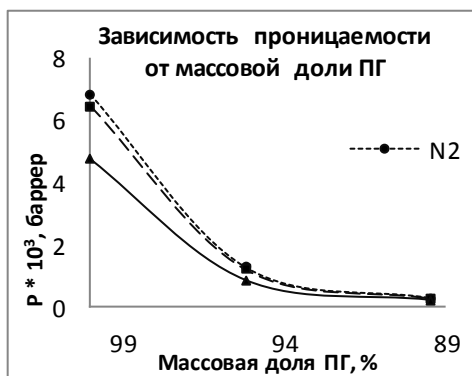
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [sfilimonov007@gmail.com](mailto:sfilimonov007@gmail.com)

В настоящее время проявляется большой интерес в развитии пористых неорганических мембран. Это связано с большей проницаемостью, лучшей селективностью, термической и химической стабильностью по сравнению с органическими мембранами [1]. Среди неорганических мембран в особый класс выделяют мембраны на основе углерода: углеродные молекулярные сита, адсорбционно-селективные углеродные мембраны, мембраны на основе графитовой фольги (ГФ). Интерес к транспортным свойствам графитовой фольги, как правило, обусловлен задачей исследования макро и микроструктуры.

Композиционные материалы получали путем пропитки ГФ плотностью 1 г/см<sup>3</sup> водной акриловой эмульсией сополимера акрилатов различной концентрации. Слоистые композиционные материалы были получены на основе ГФ плотностью 1 г/см<sup>3</sup> толщиной 0,2 мм и пленки полиэтилтерефталата (ПЭТФ). Изучена проницаемость ГФ и композиционных материалов на ее основе для различных газов: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He.



Проницаемость ГФ по кислороду составила 6450 баррер, по азоту – 6820 баррер. На рисунке представлены зависимости проницаемости композиционных материалов от массовой доли ПГ. Показано, что проницаемость КМ уменьшается по сравнению с ГФ, однако коэффициент разделения газов остается таким же, так как реализуется одинаковый механизм газопереноса – диффузия по Кнудсену[2]. В таблице представлены значения проницаемости для ГФ, пленки ПЭТФ и слоистого материала (СМ).

Газов остается таким же, так как реализуется одинаковый механизм газопереноса – диффузия по Кнудсену[2]. В таблице представлены значения проницаемости для ГФ, пленки ПЭТФ и слоистого материала (СМ).

	P(N <sub>2</sub> ), баррер*	P(O <sub>2</sub> ), баррер	P(CO <sub>2</sub> ), баррер	P(He), баррер
<b>ГФ</b>	6820	6450	4735	20100
<b>ПЭТФ</b>	0,025	0,017	0,122	0,89
<b>СМ</b>	0,17	1,35	3,2	15,5

\*1 баррер = [10<sup>10</sup>, см<sup>3</sup>·см / см<sup>2</sup>·с·см.рт.ст.]

Проведенное исследование показало, что композиционные материалы на основе графитовой фольги являются перспективными барьерными материалами.

### Литература

1. Ismail, A.F. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation // Journal of Membrane Science, 2001, 193. p. 1 – 18.
2. Celzard A., Mareche J.F., Perrin A. Transport in porous graphite: gas permeation and ion diffusion experiments. // Fuel Processing Technology, 2002. V. 77–78, p. 467–473.



**Количественные характеристики синтеза  
галогенидов 1-алкил-3-метилимидазолия  
в концентрированных и разбавленных растворах**

**Фираго Д.С.**

*Магистрант*

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

*E-mail: d.s.firaha@gmail.com*

Синтез галогенидных ионных жидкостей (ИЖ) с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия осуществляют по реакции взаимодействия 1-галогеналканов (RHal) с 1-метилимидазолом (MeIm). ИЖ привлекают внимание исследователей из-за своих уникальных свойств, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники. Ранее нами было установлено, что в разбавленных растворах кинетическая кривая процесса синтеза ИЖ в среде ацетонитрила соответствует механизму  $S_N2$ , однако при повышении концентрации наблюдалась более сложная зависимость [1]. Данное обстоятельство можно объяснить в рамках теории активированного комплекса изменением коэффициентов активности реагентов и переходного состояния в растворе. Было показано, что количественный учет коэффициентов активностей можно выполнить с помощью модели COSMO-SAC и уравнения Скотчарда-Гильдебранда (СГ) [2].

В настоящей работе выполнены кинетические измерения реакций взаимодействия MeIm с йодэтаном, 1-йодбутаном, 1-бромбутаном, 1-бромгексаном и 1-бромоктаном в среде ацетонитрила и циклопентанона. На основании разработанного ранее программного обеспечения вычислены коэффициенты активности компонентов реакционной смеси в рамках модели COSMO, которые использовались для количественного описания кинетики синтеза ИЖ и расчета истинных констант скорости реакции.

Значения коэффициентов рассчитывали с помощью уравнения СГ, в котором используются параметры Гильдебранда ( $\delta$ ) для реагентов, переходного состояния, продукта и растворителя. Величины  $\delta$  для реагентов и растворителя рассчитывали на основании данных по плотности и энтальпии испарения веществ. Для переходного состояния и образующегося продукта параметр  $\delta$  оценивали по кинетическим данным, полученным в эксперименте. На основании эмпирических  $\delta$  для переходного состояния и продуктов разработана аддитивная схема расчета этих величин для структурно-подобных соединений.

Предложена схема расчета констант скорости реакции в рамках модели COSMO и с помощью уравнения СГ при любых концентрациях реагентов и продуктов в различных растворителях, на основании истинной константы скорости реакции в этом растворителе. Данный подход может быть использован для описания схожих систем.

Для исследуемых реакций в разбавленных растворах рассчитаны экспериментальные энергии активации, а также энтальпии активации в рамках модели COSMO и уравнения СГ. Их значения лежат в интервале 64-76 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**Литература**

1. Фираго Д.С. Кинетика реакции образования ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» / Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев, А.И. Андреев, А.В. Андриянов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2010. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM)
2. Фираго, Д.С. Использование модели COSMO-SAC и уравнения Гильдебранда для количественного описания кинетики синтеза галогенидов 1-бутил-3-метилимидазолия // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2011. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

**Исследование изотопного обмена кислорода  
на сложных оксидах  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4/\text{SiO}_2$**

**Фролов Дмитрий Дмитриевич**

*Аспирант 1 г/о*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: msu.dfrolov@gmail.com*

Изучение изотопного обмена кислорода играет важную роль в установлении механизма каталитических процессов окисления с участием кислорода. Особый интерес к изотопному обмену связан с изучением каталитических процессов окисления кислородом. Основная трудность при проведении подобных процессов – высокая энергия разрыва связи в молекуле  $\text{O}_2$  (около 500 кДж/моль). При наличии единственного химического компонента в газовой фазе ( $\text{O}_2$ ) активность катализатора, механизм и кинетика реакций непосредственно связаны только с состоянием кислорода на поверхности катализатора. Для наблюдения обмена используют изотопы  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , искусственно создавая их неравновесное распределение в газовой и/или твёрдой фазе в начальный момент времени. В системах оксид – носитель – кислород механизм обмена кислорода может как включать кислород оксида и/или носителя (гетерообмен), так и не включать его (гомообмен). Обратимое протекание элементарных процессов с участием различных форм поверхностного кислорода приводит к перераспределению изотопных форм в газообразном  $\text{O}_2$  и поверхностном слое катализатора, в качестве которых часто используются разнообразные оксиды металлов [1].

В данной работе методом изотопного обмена кислорода в температурном интервале 600 – 1100 К был изучен сложный оксид  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  со структурой шпинели как в индивидуальном виде, так и нанесённый на мезопористый оксид кремния с высокой удельной поверхностью (нанесение 5, 10, 20 и 30 масс. %). Отдельно также был исследован исходный  $\text{SiO}_2$ . Газовая смесь, состоящая из  $\text{Ar}$ ,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$  пропусклась через находящийся в проточном реакторе исследуемый образец при нагревании с постоянной скоростью. Состав газовой смеси на выходе реактора определяли с помощью масс-спектрометра МИ-1201. После окончания эксперимента строились зависимости содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  и молекул  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  от температуры, которые затем аппроксимировались кривыми, рассчитанными по модели, предложенной в работе [2].

В результате было установлено, что кислородный обмен на  $\text{SiO}_2$  протекает по гомомолекулярному механизму обмена без видимых признаков гетеромолекулярного обмена. Напротив, на массивном оксиде  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  было обнаружено протекание гетеромолекулярного обмена. При исследовании нанесённых оксидов эксперимент показал, что происходит включение кислорода из носителя в реакцию гетеромолекулярного обмена. Также, были определены энергии активации и скорости процессов обмена кислорода и диффузии. Было показано, что наиболее активным из исследованных образцов является  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4/\text{SiO}_2$  с нанесением 10 масс. %.

### **Литература**

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1988.
2. K. Klier, E. Kucera, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1087–1095.

**Очистка подземной воды от хлорэтиленов озонированием и сорбцией на активированных углях.**

***Якубов Станислав Исаевич, Ткаченко Илья Сергеевич***

*Студент, научный сотрудник*

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

*E-mail: stanislavyak@mail.ru*

При современных темпах роста мирового производства особо остро встает вопрос о внедрении эффективных методов очистки промышленных выбросов и защиты окружающей среды. В последние годы во многих городах мира увеличивается загрязнение подземных вод, используемых для водоснабжения, трихлорэтилена (ТХЭ) и перхлорэтиленом (ПХЭ). В число таких городов входит г. Подольск, в подземных источниках которого предельно допустимые концентрации (ПДК) ТХЭ и ПХЭ превышены в 10-20 раз.

Комплексное использование озонирования и сорбции на активированных углях является наиболее эффективным, технологически реализуемым и экономически оправданным методом.

Установлены зависимости степени разложения загрязнителя от концентрации озона для различных количеств загрязнителя. Найдено, что ТХЭ наиболее эффективно удаляется озонированием, а ПХЭ - сорбцией на углях. Оценены величины эффективных констант скоростей реакций озона с загрязнителями. Изучена кинетика сорбции на углеволокнистом сорбенте (УВС) и на гранулированном активированном угле (ГАУ). Построены изотермы сорбции ТХЭ и ПХЭ на УВС. Установлено, что сорбционное равновесие на УВС достигается намного быстрее (30-60 минут) чем на ГАУ(6 часов).

Определены оптимальные режимы для устранения ТХЭ и ПХЭ на пилотной экспериментальной установке из воды, поступающей из десяти скважин подземного водоносного слоя г. Подольск Московской области.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**Подсекция «Химия живых систем, нанобиоматериалы и  
нанобиотехнологии»**

**Состав жюри**

**Председатель:** д.б.н., проф. Клячко Наталья Львовна

**Секретари:** доцент, к.х.н. Татьяна Анатольевна Чубарь, к.х.н., н.с. Смирнов Сергей Александрович

**Жюри:** д.х.н., проф. Левашов А.В.

д.х.н., вед. н. сотр. Кузнецова С.А.

к.х.н., доцент Белогурова Н.Г.

к.х.н., ст. н. сотр. Спиридонова В.А.

к.х.н., ст. н. сотр. Белова А.Б.

д.х.н., ст. н. сотр. Кудряшова Е.В.

д.х.н., проф. Тишков В.И.

к.х.н., с.н.с. Левашов П.А.

к.ф-м.н., с.н.с. Упоров И.В.

**Создание систем носителей для адресной доставки лекарственных средств на основе нанотрубки в качестве внутреннего ядра**

**Акбашева Э.Ф.**

*магистрант 2 года обучения*

*ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,*

*химический факультет, г. Уфа, Россия*

*e-mail: mbazinova@mail.ru*

В развитии клинической фармакологии и создании новых лекарственных препаратов все большее значение приобретает создание систем носителей на основе микрочастиц для адресной доставки лекарственных средств. В качестве микрочастиц используются микросферы, макромолекулы природных и синтетических полимеров, продукты на основе биоинженерных технологий и, особенно, нанотехнологий. Шкала размеров частиц-носителей постоянно снижается вплоть до 1-100 нм для монолитных наночастиц и наносфер [1].

Среди углеродных материалов заслуживающим внимания считается использование фуллерена, модифицированного лекарственными веществами для целенаправленной доставки противоопухолевых препаратов. В этой связи несомненно перспективным представляется использование гораздо более доступного нанотрубки. Наночастицы углерода, являясь биоинертным материалом, могут использоваться в качестве внутреннего ядра различных наноструктур, например нанотрубок и микрочастиц монолитного типа. Нанотрубки представляют собой разновидность сферических наночастиц многослойной структуры с монолитным внутренним ядром и ультратонкой оболочкой из различных металлов (золота, серебра и др.), покрытых снаружи слоем полимера и лекарственного вещества. Такие металлсодержащие частицы перспективны для диагностики опухолей и целенаправленной доставки противоопухолевых препаратов. В создании нанослоев металлов на углеродной поверхности рациональным представляется путь химического восстановления солей в адсорбционных слоях, при котором эффективно может быть использована высокая сорбирующая способность нанотрубки.

В связи с этим, изучен способ модификации металлическим покрытием нульвалентного серебра поверхности нанотрубки (НУ) (удельная поверхность 200 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 30 – 50 нм), полученного окислительной конденсацией метана [2]. Для этого проводили адсорбцию ионов Ag<sup>+</sup> из раствора AgNO<sub>3</sub> концентрацией 1·10<sup>-3</sup> моль/л на поверхности НУ, добавляли предварительно охлажденный до 0 °С раствор NaBH<sub>4</sub> концентрацией 2·10<sup>-3</sup> моль/л в водно-спиртовом растворе стабилизатора – поливинилпирролидона - концентрацией 1·10<sup>-6</sup> моль/л. Практически полное восстановление ионов серебра происходило при нагревании реакционной смеси в течение 10 мин и при температуре 60-70 °С.

В настоящее время проводится оценка фармакологических свойств полученных средств методами лабораторной диагностики.

### **Литература**

1. McNeil S. Nanotechnology for biologist.// J. Leukocyte Biol., 2005, 78, Ir. 10.
2. Алесковский В.Б., Галицейский К.Б. Патент на изобретение РФ «Способ получения ультрадисперсного углерода» № 2287543 от 20.11.2006.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и педагогические кадры России» ГК № 02.740.11.0648*

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения**

***Алексашкин А.Д.<sup>1</sup>, Балабушевич Н.Г.<sup>2</sup>, Клячко Н.Л.<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Студент*

*<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Россия*

*<sup>2</sup>Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия*

*E-mail: alhimik239@yandex.ru*

Заболевания центральной нервной системы (ЦНС) сопровождаются активацией клеток микроглии, что приводит к выбросу активных форм кислорода (АФК), повреждающих нейроны. Введение антиоксидантных ферментов может способствовать уменьшению токсичного воздействия АФК. Каталаза входит в антиоксидантную систему защиты клеток от АФК, катализируя процесс окисления пероксида водорода до воды и молекулярного кислорода. При терапии заболеваний ЦНС антиоксидантные ферменты должны быть устойчивы к протеолизу и преодолевать гематоэнцефалический барьер. Возможное решение проблемы состоит в модификации каталазы для последующей внутривенной инъекции. Из множества способов конъюгации ферментов был выбран наиболее простой и дешевый путем ковалентной сшивки нескольких молекул каталазы глутаровым альдегидом (ГА). Целью настоящей работы было получение активных агрегатов каталазы с помощью модификации ГА.

Оптимизированы условия модификации каталазы в зависимости от pH, мольного соотношения реагентов и времени инкубации. По результатам исследования сохранения активности фермента и размеров агрегатов методом динамического светорассеяния оптимальная модификация каталазы происходила за 3 суток при pH 6 и молярном соотношении фермент: ГА 1:1000. Получены сшитые наночастицы фермента размером от 30 до 40 нм (отметим, что размер нативной каталазы составляет примерно 9 нм). Сохранение активности каталазы составило 50%. По данным гель-хроматографии на Сефадексе G-200 агрегаты размером 40 нм сохраняли 50% исходной активности, а агрегаты бóльших размеров полностью теряли активность. Исследовано сохранение активности каталазы в  $10^{-6}$ М растворе трипсина. Модифицированная каталаза была в 1,5 раза более устойчива к протеолизу в течение 3 ч по сравнению с нативным ферментом.

Таким образом, получены активные и стабильные к протеолизу агрегаты модифицированной каталазы размером 30-40 нм, перспективные для преодоления гематоэнцефалического барьера и доставки фермента в ЦНС.

**Гели на основе комплексов серебряных оксациллина. Структура и свойства.**

*Алексеева Е.П.*

*студентка 1 курса магистратуры  
Тверской государственной университет,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия  
E-mail: bettynet@mail.ru*

Гели как лекарственная форма зачастую удобнее привычных мазей и кремов и эффективно используются для лечения заболеваний суставов и кожи.

Проведенные ранее исследования показали, что антибиотики группы пенициллина, успешно применяемые для лечения различных инфекционных заболеваний, в том числе кожных инфекций и инфицированных ран и ожогов могут образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов, в которых в ряде случаев проявляют более высокую активность.

Продолжено исследование гелеобразующей системы на основе комплексов натриевой соли оксациллина и нитрата серебра. Распределение наночастиц по размерам в разбавленных растворах оксациллина и нитрата серебра изучалось методом динамического светорассеяния. Показано, что по мере увеличения концентрации оксациллина в растворе происходит уширение распределения частиц по размерам. Время выдержки от момента смешения нитрата серебра с раствором оксациллина натриевой соли также увеличивает ширину распределения при всех исследованных соотношения концентраций оксациллин-серебро.

Метод ИК-спектроскопии показал, что химическая структура антибиотика во время гелеобразования не изменяется. Был проведен анализ спектров, снятых на приборе Фурье ИК спектрофотометре Equinox 55 фирмы Bruker (Германия), который показал, что спектры оксациллина, выделенные из натриевой соли оксациллина и из оксациллин-серебряного геля идентичны. Однако в спектрах оксациллина и высушенного оксациллин-серебряного геля наблюдаются смещение полос, которое говорит о связях между катионами серебра и анионами оксациллина.

Для анализа механизма образования геля был выполнен комплекс реологических исследований на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2. В области малых концентраций оксациллин-серебряных растворов наблюдается практически Ньютонская зависимость вязкости от сдвигового напряжения, однако, по мере увеличения концентрации возникают отклонения от идеального течения. При концентрациях близких к критическим концентрациям гелеобразования наблюдается псевдопластичное поведение системы. Как и большинство систем, образующих гели, оксациллин-серебряные растворы обладают свойством тиксотропии.

С использованием программного комплекса GAMES был выполнен расчет неэмпирическим методом ХФР полной энергии системы оксациллин-серебро.

Оксациллин-серебряные системы удобные комбинированные формы антибиотика и серебра, в которые могут вводиться различные биологически активные и лекарственные препараты, с целью увеличения антисептических, противогрибковых, ранозаживляющих, противовоспалительных свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Гос. контракт № 14008.*

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**БИОСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАБОЛИТОВ ЭУКАРИОТИЧЕСКИХ КЛЕТОК**

Андреев Е.А., Карякин А.А.

студент

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

Культивирование клеток и тканей животных к настоящему времени получило широкое распространение в различных областях исследований – от клеточной и молекулярной биологии до активно развивающихся прикладных областей биотехнологии. Культуру животных тканей применяют для изучения механизмов роста и дифференцирования клеток, межтканевых и межклеточных взаимодействий, обмена веществ, реконструкции различных тканей и органов, тестирования и изучения механизма действия химикатов, лекарственных и косметических средств.

Культивирование клеток *in vitro* сопряжено с трудностями поддержания условий, максимально приближенных к таковым *in vivo*. Для решения данной проблемы необходим прецизионный контроль метаболитов.

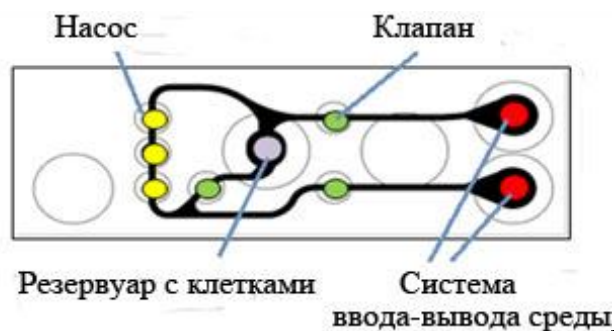


Рис. 1. Микробиореактор (масштаб 1:1)

Целью данной работы является создание биосенсорной системы для электрохимического определения метаболитов эукариот и интеграция последней в микробиореактор (рис. 1).

В рамках данной работы была разработана методика изготовления амперометрических биосенсоров для определения глюкозы и лактата, интегрированных в микробиореактор. Проведено измерение содержания метаболитов в питательной среде DMEM в проточно-инжекционном режиме до и после культивации клеточных культур и показана применимость изготовленных биосенсоров для анализа метаболитов.

Работа выполняется при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (ГК № 14.740.11.1374)



**Характеристики биферментной системы светящихся бактерий  
NADH:FMN-оксидоредуктаза-люцифераза в желатиновом окружении**  
**Безруких Анна Евгеньевна**

*Аспирант*

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

*E-mail: aebezrukih@gmail.com*

Сопряжённая биферментная система светящихся бактерий NADH:FMN-оксидоредуктаза-люцифераза используется для разработки специфических методов анализа различных метаболитов и активности ферментов, а также является тест-объектом для определения интегральной токсичности различных сред. Однако существует проблема недостаточной стабильности биферментной системы при воздействии неблагоприятных факторов среды (температуры, pH), а также в процессе хранения. Одним из основных способов получения стабильных и удобных в использовании ферментных препаратов является иммобилизация ферментов в различных средах. Целью данной работы было оценить стабилизирующий эффект, оказываемый желатиновым микроокружением на ферменты светящихся бактерий, а также получить иммобилизованный реагент путём включения биферментной системы в желатиновый гель.

Биферментная система светящихся бактерий включает в себя люциферазу из рекомбинантного штамма *Escherichia coli* (*P. leiognathi*) и NADH:FMN-оксидоредуктазу из *Vibrio fischeri*. В ходе работы было исследовано влияние желатина на термостабильность биферментной системы, а также её стабильность в различном ионном окружении. Было показано, что активность и кинетика термоинактивации биферментной системы зависит от дисперсной структуры желатина. Помещение ферментов в золь желатина приводит к снижению интенсивности биолюминесценции, в то время как включение ферментов в гелевую матрицу желатина способствует их стабилизации и увеличению выхода активности. Было выявлено, что термоинактивация биферментной системы имеет нелинейный характер и протекает по диссоциативному механизму. Также показано, что желатин в виде золя не влияет на скорость термоинактивации, а гелеобразный желатин, напротив, способствует активации биферментной системы.

Наличие желатина способствует незначительному сдвигу значения pH буферного раствора в кислую область (порядка 0,1), pH-оптимум биферментной системы при добавлении в реакцию смесь желатина не изменяется. Был обнаружен стабилизирующий эффект, оказываемый желатином на биферментную систему в щелочной области. Кроме того, было выявлено, что в присутствии желатина происходит смещение оптимальной ионной силы раствора в область меньших значений.

Также на основе ферментов светящихся бактерий был получен иммобилизованный реагент путём включения ферментов в желатиновый гель с последующей процедурой высушивания. Наилучшей стабильностью в процессе хранения обладает реагент, высушенный и хранящийся при 4 °С. В течение года ферментативная активность данного реагента снижается на 50 %. При этом интенсивность свечения иммобилизованного реагента сопоставима с интенсивностью свечения эквивалентного количества растворимой биферментной системы.

Таким образом, в работе показано, что желатин обладает при определённых условиях стабилизирующим действием на ферменты светящихся бактерий. Также продемонстрировано, что включение биферментной системы светящихся бактерий NADH:FMN-оксидоредуктаза-люцифераза в желатиновый гель позволяет получить высокоактивный и стабильный при хранении иммобилизованный реагент.

**Взаимодействие тонких пленок олигопептидов L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин и L-валил-L-валин, с парообразными органическими соединениями: рецепторные свойства и морфология**

**Бикмухаметова А.А.<sup>1</sup>, Ефимова И.Г.<sup>1</sup>, Зиганишин М.А.<sup>1</sup>, Горбачук В.В.<sup>1</sup>,  
Зиганишина С.А.<sup>2</sup>, Чукланов А.П.<sup>2</sup>, Бухараев А.А.<sup>2</sup>**

*Студент*

<sup>1</sup> ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им А. М. Бутлерова, Казань, Россия.

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия  
*alsina@lenta.ru*

Способность молекул олигопептидов к самоорганизации с образованием трубчатых или слоистых наноструктур с разнообразными функциональными особенностями обусловили значительный интерес к ним в последние несколько лет.

В настоящей работе изучена возможность использования трипептида L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин и дипептида L-валил-L-валин для распознавания парообразных органических соединений. Сорбционная емкость олигопептидов в тонких пленках по отношению к парам органических соединений определялась с помощью метода пьезоэлектрических кварцевых микровесов. Морфология тонких пленок олигопептидов до и после связывания паров органических соединений исследовалась методом атомно-силовой микроскопии.

С помощью QCM-сенсоров было обнаружено, что трипептид L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин обладает большей сорбционной емкостью к изученным органическим соединениям по сравнению с дипептидом L-валил-L-валин. При этом в общем случае сорбционная емкость изученных олигопептидов уменьшается с ростом размеров молекул сорбатов.

Методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что при кристаллизации трипептида L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин из раствора в метаноле на поверхности тонкой пленки образуются нано- и микрокристаллы правильной формы. Было показано, что после насыщения исходной пленки трипептида парообразными органическими соединениями с последующим удалением сорбата морфология кристалликов не меняется только в случае связывания воды.

Связывание паров относительно крупных органических соединений (толуол) приводит к незначительной деформации кристалликов трипептида. В случае связывания относительно крупных «гостей» способных к специфическому взаимодействию с молекулами трипептида (пиридин) происходит значительная деформация кристалликов вплоть до их полного разрушения

При кристаллизации дипептида L-валил-L-валин из раствора в метаноле на поверхности тонкой пленки образуются nanoостровки треугольной формы. Связывание паров относительно крупных органических соединений приводит к значительному изменению морфологии тонкой пленки дипептида, в то время как сорбция паров органических соединений, имеющих молекулы небольших размеров, практически не приводит к изменению морфологии тонкой пленки дипептида L-валил-L-валин.

Данные настоящего исследования свидетельствуют о возможности использования дипептида L-валил-L-валин в качестве рабочего материала в массочувствительных сенсорах, а также для получения самоорганизующихся наноструктурированных пленок с регулируемой морфологией поверхности.

Влияния полимеров и сыворотки на фототоксичность хлорина еб.

Болтаев Умед

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: Мелик-Нубаров Н.С.

E-mail: bolumster@gmail.com

Фотодинамическая терапия (ФДТ), являющаяся в настоящее время одним из перспективных методов лечения раковых заболеваний, основана на способности соединений порфиринового ряда к безызлучательной передаче поглощенной энергии растворенным в среде молекулам кислорода, которые в результате переходят в синглетное состояние. Синглетный кислород является сильным окислителем и вызывает необратимые изменения в клетках, приводящие к их гибели.

Хлорин еб (*Себ*), имеющий родственное строение с порфиринами, относится ко второму поколению фотосенсибилизаторов и активно используется в ФДТ. Исследования, в том числе и в нашей лаборатории, показали, что некоторые водорастворимые полимеры (поли-N-винилпирролидон, пљуроники, полиэтиленоксид, поливиниловый спирт) усиливают фототоксичность *Себ*. Однако, до настоящего времени причины этого явления были не ясны.

В литературе описано образование комплекса между поли-N-винилпирролидоном и *Себ*. В наших исследованиях мы показали, что полимер пљуроник F127 также связывает *Себ*, причем размер кооперативного сегмента, связывающего, составляет около 100 звеньев.

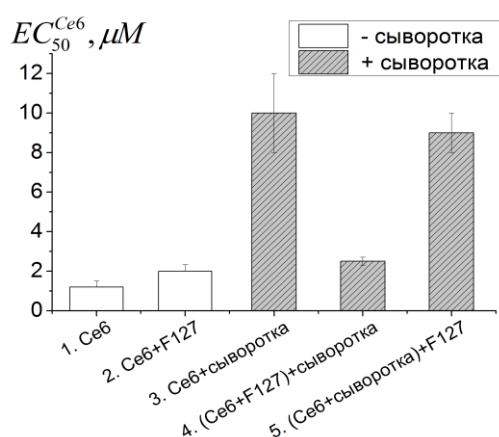


Рис. 1 Значение концентрации *Себ*, при которой погибает 50% клеток (EC<sub>50</sub>) после облучения клеток в растворах *Себ* (1), *Себ* с полимера (2), *Себ* с сывороткой (3), сыворотки при добавлении смеси *Себ* и полимера (4) и в растворе *Себ* с сывороткой с последующим добавлением полимера (5).

При проведении опытов по фототоксичности, клетки инкубировались в растворах *Себ* и полимеров вместе с сывороткой, поэтому важно было учесть влияние последней на фототоксичность *Себ*, так как известно, что сывороточные белки и липопротеиды связывают *Себ* и ослабляют его фототоксичность. Для изучения влияния данных белков и полимера на фототоксичность *Себ*, мы провели опыт, в котором измеряли фотокаталитическую активность *Себ* в присутствии и в отсутствие как полимера, так и сыворотки. Выяснилось, что наибольшую фототоксичность *Себ* проявляет в отсутствие сыворотки и пљуроника (рис. 1, столбец 1). При добавлении *Себ* с пљуроником (рис. 1, столбец 2) фототоксичность уменьшается до той же степени, что и в присутствии пљуроника и сыворотки (рис. 1, столбец 3), а наименьшая активность *Себ* проявляется в сыворотке без полимера (рис. 1, столбец 4). Интересно, что при последовательном добавлении к клеткам в сыворотке *Себ* и полимера увеличения фототоксичности не наблюдается (рис. 1, столбец 5). Полученные результаты показывают, что фототоксичность *Себ* определяется тем компонентом (белки сыворотки или полимер), который первый связал *Себ*. Методом скоростного ультрацентрифугирования было показано, что предварительно сформированный комплекс *Себ* с пљуроником F127 не разрушается в присутствии сыворотки.

Таким образом, пљуроник F127 способен образовывать комплексы с хлорином, которые сохраняются в присутствии сыворотки. Данные комплексы способны взаимодействовать с клетками и осуществлять транспорт *Себ*, благодаря чему количество *Себ* проявляющего фототоксичность увеличивается.

**Получение ферментных препаратов на основе рекомбинантных штаммов грибов рода *Penicillium* для гидролиза пектин- и целлюлозосодержащих отходов пищевой промышленности**

**Бушина Е.В.**

*Аспирант*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*Katrintz@mail.ru*

В настоящее время разработка технологии получения полезных продуктов путем переработки отходов пищевой и деревообрабатывающей промышленности относится к числу актуальных задач отечественной биотехнологии. Основными пектин- и целлюлозосодержащими отходами пищевой промышленности являются свекловичный жом, получаемый при производстве сахара, а также отходы производства соков и ягодных морсов. К преимуществам данного типа биомассы можно отнести его возобновляемость и низкую себестоимость. В качестве конечного продукта переработки может выступать биотопливо (биоэтанол, биобутанол), аминокислоты (лизин, треонин), кормовые белки и др.

Основной стадией переработки пектин- и целлюлозосодержащих материалов является превращение полисахаридов растительной клеточной стенки в простые сахара. К особенностям строения растительной клеточной стенки вышеперечисленных отходов относится наличие разветвленной сети пектиновых веществ, затрудняющих доступ соответствующих ферментов к волокнам целлюлозы и гемицеллюлозам. Следовательно, помимо комплекса целлюлаз, таких как целлобиогидролаза, 1,4- $\beta$ -эндоглюканаза и  $\beta$ -глюкозидаза и гемицеллюлаз (например, ксиланаза и арабиназа), ферментный препарат (ФП) для гидролиза пектин- и целлюлозосодержащих материалов должен содержать пектинлиазу, повышающую эффективность гидролиза за счет разрушения пектиновых веществ.

Цель работы состояла в получении комплексных ферментных препаратов пектиназ, целлюлаз и гемицеллюлаз для гидролиза пектин- и целлюлозосодержащих отходов пищевой промышленности на примере свекловичного жома.

В лаборатории Физико-химии ферментативной трансформации полимеров кафедры Химической энзимологии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с лабораторией Биотехнологии ферментов ИНБИ им. А.Н. Баха ведутся работы с ауксотрофными штаммами-реципиентами на основе низших грибов *Penicillium canescens* RN и *Penicillium verruculosum* VI, для которых была разработана и многократно апробирована система экспрессии гомологичных и гетерологичных генов. Штамм *P.verruculosum* VI обладает высокой продуктивностью и секретирует сбалансированный комплекс целлюлаз, в то время как *P.canescens* RN секретирует комплекс гемицеллюлаз. На основе штамма-реципиента *P.verruculosum* VI с использованием современных методов генной инженерии был создан штамм-продуцент пектинлиазы и  $\beta$ -глюкозидазы (далее VI\_13-5). Аналогичным образом на основе штамма-реципиента *P.canescens* RN был получен штамм-продуцент пектинлиазы,  $\beta$ -глюкозидазы и 1,4- $\beta$ -эндоглюканазы (далее RN\_IV-C9). Гидролиз свекловичного жома под действием соответствующих сухих ФП показал, что выход глюкозы под действием ФП VI\_13-5 на 40% выше по сравнению с ФП исходного штамма *P.verruculosum* VI и в 4 раза выше по сравнению с ФП RN\_IV-C9. В то время как выход восстанавливающих сахаров под действием ФП RN\_IV-C9 в 2 раза выше по сравнению с ФП исходного штамма *P.canescens* RN и в 2,7 раза выше по сравнению с ФП VI\_13-5. Дальнейшие эксперименты позволят оценить влияние состава гидролизатов на выход конечного продукта.

**Антибактериальные биопрепараты нового поколения на основе  
механоактивированного лишайникового сырья**

**Васильев Пётр Петрович**

*Студент (специалист) V-го курса, группы ХО-07*

*Северо-восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,  
биолого-географический факультет, Якутск, Россия*

*E-mail: Falcon.258@mail.ru*

*Научный руководитель: В.В. Аньшакова*

Процесс создания новых лекарств, биопрепаратов является длительным и требует больших вложений – именно поэтому актуальным является поиск путей повышения интенсивности уже существующих фарм- и биопрепаратов. Одним из наиболее перспективных направлений является создание механохимических биоконплексов.

Целью работы является изучение влияния эффекта механохимического комплексообразования фармакона (действующего вещества) лишайниковыми  $\beta$ -олигосахаридами на базовые свойства фармакона.

Объектом исследования являлись слоевища лишайников рода *Cladonia* (ягель) механоактивированные и грубоизмельченные, также твердофазные биоконплексы на основе лишайниковых  $\beta$ -олигосахаридов, используемых в качестве универсальной матрицы, до 90-95% по массе, с цефазолином. Механохимическую активацию проводили в воздушной среде в мельнице-активаторе проточного типа ЦЭМ 7-80.

Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что механохимическая активация приводит к образованию именно наноразмерных частиц в твердой фазе. В ягеле грубоизмельченной структура является слоистой со ступеньками  $\sim 1$  мкм. При механохимической обработке поверхность порошка ягеля становится структурированной. Различие, возможно, объясняется разрывами химических связей, образованием новых наноструктур при механоактивации ягеля.

Анализ водорастворимых углеводов в экстрактах слоевищ лишайников рода *Cladonia* после грубого измельчения либо механохимической активации подтвердил факт частичной декструкции  $\beta$ -гликозидных связей в лишайниковых  $\beta$ -полисахаридах с образованием  $\beta$ -олигосахаридных молекул при механохимической активации. Образующиеся в процессе механоактивации лишайниковые  $\beta$ -олигосахариды, за счет своих активных карбонильных, гидроксильных, групп, могут образовывать комплексы с фармаконом в том же процессе механоактивации. При этом карбонильные группы водорастворимых  $\beta$ -олигосахаридов оказываются связанными с комплексы с активным веществом и не титруются по методу «восстанавливающих концов».

Эффект повышения биоактивности фармакона при его комплексообразовании с лишайниковыми  $\beta$ -олигосахаридами был проверен при создании механохимического биопрепарата антибактериального действия по отношению к восьми штаммам условно-патогенных бактерий. Доказано, что если при внесении в питательные среды для культивирования данных штаммов порошка грубоизмельченных слоевищ лишайников в концентрации 5,0 мг/мл наблюдался очень слабый лизис, то внесение механохимически активированных слоевищ лишайников в той же концентрации приводило к полному лизису бактериальных клеток. Также была исследована способность лишайниковых  $\beta$ -олигосахаридов повышать активность дополнительно вводимого на стадии механоактивации фармакона, на примере антибактериального препарата цефазолин по отношению к бактериальному штамму *E.colli* M17. Доказано, что цефазолин начинал оказывать частичное антибактериальное действие только при концентрациях выше 2,0 мкг/мл, в то время как механохимически активированный комплекс лишайниковых  $\beta$ -олигосахаридов с цефазолином оказывал аналогичное лизирующее действие уже при концентрации цефазолина 0,25 мкг/мл.

Механохимические биотехнологии являются перспективными для создания низкодозовых био- и фармпрепаратов.

**Стандартизация соединений, выделенных из надземной части и корней растений вида *Limonium myrianthum***

**Гадецкая А.В., Жусупова Г.Е.**

Магистр 2-го года обучения

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби  
факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан

E-mail: avg01.08@mail.ru

Тенденция развития мирового фармацевтического рынка – приоритет инновационных продуктов. Перспектива создания инновационных фармацевтических продуктов на рынке Республики Казахстан (РК) заключается в производстве оригинальных высокоэффективных лекарственных средств растительного происхождения, полученных из отечественного растительного сырья.

Род *Limonium Mill* семейства *Plumbaginaceae* насчитывает около 300 видов, представленных мировой флорой, но большая часть из них распространена в восточном Средиземноморье. На территории СНГ описано 32 вида изучаемых растений, из них 18 произрастают в Республики Казахстан, поэтому они могут быть отнесены к числу наиболее ценных лекарственных растений.

К настоящему времени из всех видов кермека, произрастающих в Республике Казахстан и других странах, наиболее полно изучен химический состав *Limonium gmelinii*. На основе корней *L. gmelinii* получен ряд лекарственных средств, внедренных в отечественную медицину. Также кермек Гмелина включен в Государственную фармакопею РК. Учитывая, что генетически родственные растения могут обладать аналогичным или весьма близким составом, и, следовательно, проявлять подобное фармакологическое действие не менее интересным, как в химическом, так и биологическом плане, оказался второй промышленно значимый вид растений рода кермек, произрастающий на территории Казахстана – *L. myrianthum* (кермек тысячцветковый). Для внедрения исследуемого вида растений в медицину в качестве высокоэффективных препаратов природного происхождения, целесообразно проведение полной стандартизации, включающей целенаправленное и всестороннее изучение объектов.

В ходе исследования была разработана схема разделения комплекса биологически активных веществ на индивидуальные соединения. Впервые для изучаемых растений определен состав их эфирных масел, включающий в себя 31 компонента, причем их процентное содержание для надземной части составляет 0.015 %, а для корней 0.007 % соответственно.

Из ацетонового экстракта корней растений *L. myrianthum* посредством хроматографического деления на сефадексе и силикагеле выделено 16 веществ, из которых пять являются впервые выделенными из данного вида растений.

Наличие в данном виде растений различных групп полифенольных биологически активных веществ позволяет рассматривать их как потенциальный источник антиоксидантных и гепатопротекторных средств. Пять фитопрепаратов в виде метанольного, ацетонового, 50 % метанольного, 50 % этанольного экстрактов корней *L. myrianthum* и метанольный экстракт его надземной части показали противогрибковую активность по отношению к микроорганизмам *Candida Glabrata* и *Candida krusei*. 60 % метанольные фракции, полученные при хроматографическом разделении ацетонового экстракта корней, проявили антибактериальную активность по отношению к *Pseudomonas aeruginosa*.

Результаты проведенного исследования отвечают основным требованиям стандартизации лекарственных препаратов, получаемых на основе растительного сырья, и позволяют сделать вывод о возможности введения изучаемого вида растений в Государственную Фармакопею Республики Казахстан.

**ПОЛУЧЕНИЕ ДНК-АПТАМЕРОВ К ИНТЕРЛЕЙКИНУ-6 ЧЕЛОВЕКА**

*Глинкина К.А, Денисов С.С.*

*Студентка, студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: glinkina.ksenia@yandex.ru*

Аптамеры — это небольшие фрагменты одноцепочечной ДНК/РНК, длиной 15-60 нуклеотидов, обладающие высоким сродством к белковой мишени. Аптамеры называют функциональными аналогами моноклональных антител.

Аптамеры получают с помощью метода SELEX, который представляет собой повторяющиеся циклы отбора фрагментов ДНК из рандомизированной библиотеки [1, 2]. Библиотека случайных последовательностей (рандомизированная библиотека) - совокупность одноцепочечных молекул, у которых центральная часть нуклеотидной последовательности имеет случайный набор, а концевые участки имеют определенную первичную структуру, которую используют для амплификации в ПЦР.

Цель данной работы - селекция ДНК-аптамеров к интерлейкину-6 и изучение степени сродства аптамеров к мишени. Интерлейкин-6 — цитокин, выполняющий сигнальную функцию за счет образования комплекса с клеточным рецептором gp130, также ответственный за пролиферацию клеток-предшественников [3]. Отбор аптамеров был проведен методом SELEX с использованием двух различных методик. В первом случае белок связывали с BrCN-сефарозой и было проведено 8 циклов селекции, во втором варианте использовали иммобилизацию IL-6 на нитроцеллюлозных мембранах и было проведено 5 циклов селекции. Далее обогащенные фракции были клонированы в плазмиду pALTa, получено около 60 клонов. Первичная структура была определена у трети полученных аптамеров. Методом проточной цитофлуориметрии исследовано ингибирующее влияние одного из выбранных аптамеров на образование комплекса интерлейкина-6 с рецептором gp130.

Работа поддержана грантом РФФИ №11-04-01530.

### **Литература**

Tuerk C., Gold L. Systematic evolution of ligands by exponential enrichment RNA ligands to bacteriophage T4 DNA polymerase // Science. 1990. V. 249. № 4968. P. 505-510.

Ellington A.D., Szostak J.W. In vitro selection of RNA molecules that bind specific ligands // Nature. 1990. V. 346. № 6287. P. 818-822

Tupitsyn, N., Kadagidze, Z., Gaillard, J.P., Functional interaction of the gp80 and gp130 IL-6 receptors in human B cell malignancies. Clin Lab Haematol, 1998, 20, P. 345-352.

**Белковая инженерия оксидазы D-аминокислот из дрожжей *Trigonopsis variabilis***

**Голубев И.В.<sup>1,3</sup>, Комарова Н.В.<sup>2,3</sup>, Тишков В.И.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, 119991 Москва*

<sup>2</sup>*Институт Биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071 Москва*

<sup>3</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», 109559, Москва*

*E-mail: golubeff.msu@gmail.com*

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) относится к классу FAD-содержащих оксидоредуктаз и катализирует окислительное дезаминирование D-аминокислот в соответствующие  $\alpha$ -кетокислоты. Фермент играет исключительно важную роль в метаболизме микроорганизмов. В организме животных и человека DAAO отвечает за поддержание определенного уровня D-аминокислот в клетке. Кроме этого, фермент находит широкое практическое применение в биотехнологии, хиральном синтезе, получении  $\alpha$ -кетокислот, неприродных L-аминокислот, в биосенсорах. Наиболее значимым является процесс окисления цефалоспорина C в 7-аминоцефалоспоровую кислоту - исходное соединение для производства полусинтетических цефалоспоринов различных поколений. Однако все изученные оксидазы D-аминокислот имеют ряд недостатков, которые затрудняют их применение на практике - природные ферменты обладают недостаточно высокой стабильностью, широким спектром субстратной специфичности и недостаточно высокой активностью с рядом субстратов. Такого рода недостатки могут быть устранены с помощью белковой инженерии. В основу своих исследований мы положили оксидазу D-аминокислот из дрожжей *Trigonopsis variabilis* (TvDAAO), поскольку этот фермент изначально обладает наилучшими свойствами.

Ранее в нашей лаборатории был клонирован ген оксидазы D-аминокислот из дрожжей *T.variabilis* и создана система экспрессии фермента в клетках *E.coli*. Рекомбинантный фермент получен в активной и растворимой форме. Кроме того, в нашей лаборатории впервые в мире была установлена трехмерная структура одной из мутантных форм TvDAAO в 2007 году. Таким образом, у нас имеется хорошая база для проведения экспериментов по направленному изменению свойств TvDAAO методом рационального дизайна.

Известно, что одной из причин потери активности DAAO при повышенных температурах является диссоциация кофактора FAD из активного центра. Введение замен, улучшающих связывание кофактора белковой глобулой, может привести к увеличению температурной стабильности фермента. Выравнивание аминокислотных последовательностей DAAO из различных источников и подробный анализ трехмерной структуры фермента позволили выявить перспективные аминокислотные остатки для замены. Мутации в ген фермента были введены с помощью направленного мутагенеза. Мутантные формы TvDAAO были экспрессированы в клетках *E.coli* по методике, разработанной в нашей лаборатории. Изучение свойств полученных мутантных форм TvDAAO показало, что выполненные аминокислотные замены привели к изменению профиля субстратной специфичности и изменению температурной стабильности фермента. В ряде случаев наблюдается увеличение температурной стабильности и улучшение каталитических свойств с некоторыми D-аминокислотами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-04-00959-а) и Министерства образования и науки РФ (контракт 16.512.11.2253).



**Инженерия свойств бактериальной формиатдегидрогеназы методом рационального дизайна: направленный мутагенез остатка фенилаланина.**

**Гончаренко К.В.<sup>1,2</sup>, Еловик Н.А.<sup>1</sup>, Алексеева А.А.<sup>2,3</sup>, Тишков В.И.<sup>1,2,3</sup>**  
*студентка 5-го курса, студентка 2-го курса, к.х.н., профессор, д.х.н.*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119992 Москва*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», 109559, Москва*

<sup>3</sup>*Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН, Москва, Россия*

E-mail: [krisgoncharenko@gmail.com](mailto:krisgoncharenko@gmail.com)

В настоящее время одним из ферментов, который представляет большой теоретический и практический интерес, является NAD<sup>+</sup>-зависимая формиатдегидрогеназа. Формиатдегидрогеназа широко распространена в природе и играет важную роль как в обеспечении энергией метилотрофных микроорганизмов, так и в ответе на стрессовые воздействия в растениях. Формиатдегидрогеназа из бактерии *Pseudomonas sp.101* (PseФДГ) является самой термостабильной из всех известных формиатдегидрогеназ и имеет самую высокую каталитическую активность в сравнении с ФДГ из растений и дрожжей. Однако, значение констант Михаэлиса по субстратам у PseФДГ выше, чем в случае формиатдегидрогеназ из растений. Поэтому для улучшения каталитической эффективности PseФДГ необходимо уменьшить значения констант Михаэлиса.

Для решения поставленной задачи был использован метод рационального дизайна, который включает в себя введение аминокислотных замен на основе анализа трехмерной структуры рекомбинантного фермента. В случае PseФДГ в результате такого анализа был найден гидрофобный остаток фенилаланина, который находится на поверхности белковой глобулы и участвует в экранировании активного центра фермента от растворителя. Таким образом, замена этого остатка на более гидрофильный может привести к существенному изменению, как каталитических свойств, так и термостабильности. Нами были получены мутантные формы PseФДГ, в которых остаток фенилаланина был заменен на остатки серина, аспарагиновой кислоты и аспарагина. Реакцию мутагенеза проводили с помощью полимеразной цепной реакции. Наличие в гене фермента только заданной мутации было подтверждено секвенированием. Далее было проведено культивирование рекомбинантных штаммов *E.Coli* – продуцентов мутантных ферментов. Выделение и очистка мутантных ферментов проводилась по методике, разработанной в нашей лаборатории.

Была изучена термостабильность и определены кинетические параметры полученных мутантных форм. Показано, что замена фенилаланина приводит как к изменению термостабильности, так и кинетических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-04-00920-а).

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*

**Синтез сополимера хитозан-ПЭГ и изучение его влияния на стабильность анионных липосом методом ИК спектроскопии.**

*Дейген И.М.*

*Студентка*

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

[i.m.deygen@gmail.com](mailto:i.m.deygen@gmail.com)

Липосомы на сегодняшний день представляют большой интерес для биотехнологии как модельные системы для изучения функционирования биомембран и в последнее время как системы доставки лекарств. Липосомы обладают рядом достоинств, в частности биосовместимость и низкая иммуногенность. Однако, недостаточная стабильность и склонность к агрегации ограничивают их применение в медицине. Поэтому актуальной является задача получения стабилизированных липосом с использованием полимерных материалов.

В качестве стабилизирующей добавки перспективным является хитозан, биосовместимый природный полиэлектролит, содержащий аминогруппы, способные взаимодействовать с анионными группами липосом. Однако, хитозан плохо растворим в слабощелочных средах и склонен к гелеобразованию, что существенно затрудняет процесс получения комплексов.

В данной работе проведен синтез привитого полимера на основе хитозана (ММ 90-120кДа) модифицированного молекулами ПЭГ (mPEG-suc-NHS, ММ 5кДа) со степенями модификации 15% и 25%. Полученный полимер был полностью растворим в широком интервале значений рН и сохранил свободные аминогруппы способные электростатически взаимодействовать с анионными липосомами. Влияние комплексообразования на структуру и стабильность анионных липосом на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и кардиолипина (КЛ) изучено в работе методом ИК спектроскопии.

Из анализа ИК спектров липосом было обнаружено, что в результате комплексообразования с ПЭГ-хитозаном наблюдается стабилизация гелеобразного состояния липосом. Анализ кривых плавления показал смещение температуры фазового перехода липосом в комплексе с ПЭГ-хитозаном в сторону более высоких температур. Наиболее ярко стабилизационный эффект ПЭГ-хитозана проявляется в отсутствие агрегации включенных в комплекс липосом при повышенных температурах, которая наблюдается как в случае свободных липосом, так и липосом в комплексе с немодифицированным хитозаном.

Полученные данные открывают перспективы применения полученного в работе со-полимера ПЭГ-хитозана в качестве стабилизирующей добавки для создания новых систем доставки лекарств на основе липосом.

*Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Кудряшовой Е.В и д.х.н Мелик-Нубарову Н.С. за любезно предоставленный препарат активированного ПЭГ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ № 11G34.31.0004*

**исследование свойств ферментных препаратов на основе новых штаммов *Penicillium verruculosum***

**Денисенко Ю.А., Чекушина А.В.**

*Студент, аспирант*

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

*E-mail: denisenkoyura@mail.ru, [charry-ann@mail.ru](mailto:charry-ann@mail.ru)*

Одним из основных полисахаридов клеточной стенки растений является  $\beta$ -глюкан – иополимер, содержащий в зависимости от вида  $\beta$ -глюкана различное количество и соотношение 1-3- и 1-4- $\beta$ -связей [1,2]. Создание и применение новых ферментных препаратов  $\beta$ -глюканаз – ферментов, гидролизующих  $\beta$ -глюканы, является актуальной задачей для разных отраслей пищевой промышленности и сельского хозяйства. К ферментам, которые могут гидролизовать различные виды  $\beta$ -глюканов относятся эндоглюканаза и ламинариназа [3].

Объектами настоящего исследования были два ферментных препарата на основе комбинированных штаммов *Penicillium verruculosum*, несущих в первом случае гомологичный ген эндоглюканазы 2, а в другом случае – гетерологичный ген ламинариназы из *Chrysosporium lucknowense*.

Была изучена субстратная специфичность этих препаратов, и было показано, что наибольшую активность препарат на основе ламинариназы проявляет при гидролизе  $\beta$ -глюкана, а препарат на основе эндоглюканазы наиболее специфичен к арбоксиметилцеллюлозе. Исследование свойств ферментных препаратов проводилось соответственно на этих субстратах.

Препарат на основе эндоглюканазы обладал следующими свойствами:

- температурный оптимум при 60° С;
- рН-оптимум при 4;
- стабилен более 3 часов при 50° С, при более высоких температурах не стабилен;

Препарат на основе ламинариназы обладал следующими свойствами:

- температурный оптимум при 65° С;
- рН-оптимум при 3.5-5.5;
- стабилен более 3 часов при 55° С, при более высоких температурах не стабилен;

Широкий диапазон рН-оптимума и высокая термостабильность позволяет использовать ферментные препараты на основе новых штаммов *Penicillium verruculosum* для эффективного гидролиза  $\beta$ -глюканов.

### **Литература**

- . Cosgrove D.J. Growth of the plant cell wall. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2005. p. 850-861.
- . Горшкова Т.А. Растительная клеточная стенка как динамическая система. Москва. Наука, 2007. 429 с.
- . Schou C., Rasmussen G., Kaltoft M., Henrissat B., Stereojchemistry, specificity and kinetics of the hydrolysis of reduced celloextrins by nine cellulases // Eur. J. Biochem. 1993. p. 947-953.

**Изучение стабильности G-квадруплекса в аптамерах к тромбину методом КД**

**Денисов С.С.**

*студент*

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

Тромбин является центральным белком системы свертывания крови. Избыточная активность тромбина может приводить к внутрисосудистому тромбообразованию. В медицинской практике используют как непрямые, так и прямые ингибиторы тромбина. Поиск новых ингибиторов проводится постоянно. В настоящее время разрабатываются прямые ингибиторы тромбина на основе нуклеиновых кислот. Они называются аптамерами и представляют собой короткие фрагменты нуклеиновых кислот (НК), которые обладают высокой специфичностью и аффинностью к молекулярным мишеням.

ДНК-аптамер 15ТВА ингибирует протеолитическую активность тромбина [1] и имеет высокоупорядоченную кресловидную структуру, состоящую из двух G-квартетов, связанных петлями, и называемую G-квадруплексом [2]. Многочисленными методами, в том числе РСА, установлено, что именно G-квадруплекс ответственен за связывание с тромбином (фармакофор). На сегодняшний день предложен целый ряд аптамеров к тромбину, которые наряду с G-квадруплексом содержат также двухспиральный участок и обладают пролонгированным фармакологическим действием [3, 4]. Вопрос о влиянии двухспирального участка на стабильность фармакофора, сродство аптамера к тромбину и ингибирующую активность остается открытым.

Для изучения влияния двухспирального участка на стабильность фармакофора был синтезирован набор аптамеров (RE31, RE29, RE27, RE25, RE23, RE19, 15ТВА) с различной длиной двухтяжевого участка. Спектроскопией КД было показано, что все они имеют в своей структуре G-квадруплекс. Кривые плавления аптамеров указывают на то, что двухспиральный участок в целом приводит к дестабилизации структуры в изучаемых пределах.

Ранее было показано, что тромбин стабилизирует аптамер 15ТВА, собирая G-квадруплекс из неупорядоченного одотяжевого фрагмента ДНК [5]. Нами было показано, что это справедливо и для более сложного 31-звенного аптамера RE31. Для детального изучения стабилизации G-квадруплекса спектроскопией КД были исследованы нуклеопротеидные комплексы аптамеров RE31, RE27, RE25 и 15ТВА с тромбином. Было показано, что во всех комплексах присутствует G-квадруплекс, при этом его стабильность значительно выше по сравнению со свободными аптамерами, а разрушение наблюдается только при денатурации белка.

1. Bock, L.C., Griffin, L.C., Latham, J.A., Vermaas, E.H., and Toole, J.J. Selection of single-stranded DNA molecules that bind and inhibit human thrombin// *Nature*, 1992, 355, 564-566.
2. Padmanabhan K., Ferrara F.D., Sadier J.E., Tulinsky A. The structure of alpha-thrombin inhibited by a 15-mer ssDNA aptamer//*J. Biol. Chem.*, 1993, 268, 17651-17654.
3. Мазуров А.В., Хаспекова С.Г., Титаева Е.В., Спиридонова В.А., Копылов А.М., Добровольский А.Б. Свойства нового ДНК-аптамера – прямого ингибитора тромбина//*Бюл. Эксп. Биол. Мед.*, 2010, 148-153.
4. Ikebukuro K., Okumura Y., Sumikura K., Karube I. A novel method of screening thrombin-inhibiting DNA aptamers using an evolution-mimicking algorithm// *NAR*, 2005, Vol. 33, No. 12 e108.
5. Nagatoishi S., et al Loop residues of thrombin-binding DNA aptamer impact G-quadruplex stability and thrombin binding// *Biochimie*, 2011, 93, 1231 – 1238.

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***

**Изучение взаимодействия белка Est3, компонента теломеразного комплекса дрожжей *Saccharomyces Serevisiae* с G-квадруплексами.**

***Дихтяр Юрий Юрьевич***

*студент*

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

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: urasha-kun@mail.ru*

Белок Est3 является компонентом теломеразного комплекса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Теломераза необходима для поддержания стабильности генома, поскольку решает проблему недорепликации концов ДНК, добавляя G-богатые теломерные ДНК повторы на концах хромосом. Делеция гена белка Est3 приводит к прогрессирующему укорочению теломер в ряду поколений, приводящему к сенесценсу и гибели клетки. Дрожжи, у которых удален ген *est3*, способны прожить всего лишь около 80 поколений. Предполагается, что белок Est3 играет важную роль в регуляции активности теломеразы, однако его функция до сих пор неизвестна.

Ранее было показано, что Est3 способен специфично связываться с ДНК- и РНК-олигонуклеотидами, содержащими теломерные повторы, а эффективность связывания зависит от присутствия ионов калия. Согласно одной из распространенных гипотез, G-богатые теломерные 3'-концы хромосом образуют G-квадруплексы. Теломерные олигонуклеотиды также могут образовывать G-квадруплексы в присутствии ионов калия *in vitro*. Кроме того, в клетке присутствует РНК TERRA, состоящая из теломерных повторов и также способная образовывать квадруплексы. TERRA играет регуляторную роль в удлинении теломер теломеразой, однако механизм её действия остаётся неизвестным.

В данной работе изучено взаимодействие Est3 с G-квадруплексами, образованными теломерными повторами дрожжей *S. cerevisiae*, и определены константы взаимодействия для ДНК- и РНК-квадруплексов с белком Est3.

**Анализ аптамерных G-квадруплексных ДНК с помощью неравновесного капиллярного электрофореза**

*Долина И.А.*

*Студент*

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

*E-mail: [santen14@yandex.ru](mailto:santen14@yandex.ru)*

G-квадруплексы – это стабильные структуры, образованные планарными G-квартетами, состоящими из четырех гуаниновых оснований, которые связаны водородными связями [2]. Нуклеотидные последовательности, способные образовывать квадруплексы, содержатся в важных участках генома, например таких, как хромосомные теломеры, промоторные области, участки переключения синтеза иммуноглобулинов и сайты рекомбинации [1,3,4], что подтверждает их физиологическую значимость. Кроме того, известно, что многие аптамеры образуют квадруплексные структуры. Таким образом, образование и устойчивость G-квадруплексных структур являются актуальными вопросами для изучения.

Один из факторов, влияющих на устойчивость G-квадруплексов – координация Об карбониллов гуанина различными катионами. Метод капиллярного электрофореза позволяет изучать влияние различных катионов на сборку G-квадруплексов. Метод неравновесного капиллярного электрофореза открывает новые возможности для количественного изучения структуры нуклеиновых кислот с хорошей воспроизводимостью и с использованием чрезвычайно низких количеств вещества (порядка  $10^{-9}$  моль) [5,6].

Цель данной работы – выбор условий для изучения конформационных переходов G-квадруплексной ДНК на примере аптамеров к тромбину. Проведены эксперименты с различными покрытиями внутренней поверхности капилляра, различными буферными составами, включая ионные добавки. Получено разделение основных конформеров для модульных ДНК-аптамеров, отражающих формирование отдельных модулей.

Работа поддержана контрактом Минобрнауки 16.512.11.2009

Литература

1. Blackburn E.H. Structure and function of telomeres // Nature. 1991. V.350. P. 569
2. Bryan T.M., Baumann P. G-Quadruplexes: From Guanine Gels to Chemotherapeutics // Mol Biotechnol. 2011. V.49. P.198–208
3. Sen D., Gilbert W. Formation of parallel four-stranded complexes by guanine-rich motifs in DNA and its implications for meiosis // Nature. 1988. V.334. P.364-66
4. Simonsson T., Pecinka P., Kubista M. DNA tetraplex formation in the control region of c-myc // Nucleic Acids Res. 1998. V. 26. P.1167
5. Szilagyi A., Bonn G.K., Guttman A. Capillary gel electrophoresis analysis of G-quartet forming oligonucleotides used in DNA–protein interaction studies // Journal of Chromatography A. 2007. V.1161. P.15–21
6. Xu Y., Feng X., Du W., Liu X., Luo Q., Liu B.-F. Kinetic and Thermodynamic Characterization of Telomeric G-Quadruplex by Nonequilibrium Capillary Electrophoresis: Application to G-Quadruplex/Duplex Competition // Anal. Chem. 2008. V.80. P. 6935–6941

**Влияние ионных жидкостей на активность целлюлаз из клеток *Aspergillus terreus***

**Доценко А.С.<sup>1</sup>, Лягин И.В.<sup>1,2</sup>, Гудков Д.А.<sup>1</sup>, Степанов Н.А.<sup>1,2</sup>**

*Студентка; м.н.с., к.х.н.; м.н.с., к.х.н.; м.н.с., к.т.н.*

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

<sup>2</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия*

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

Истощение запасов традиционных углеводородных энергоносителей – одна из наиболее актуальных проблем, стоящих перед человечеством. На сегодняшний день альтернативным источником энергии считается возобновляемое растительное сырье, которое может быть конвертировано в различные биоэнергоносители [1, 2].

Важным направлением в разработке методов переработки растительного сырья является оптимизация процесса его подготовки к ферментативному гидролизу. Растворение целлюлозосодержащих материалов в ионных жидкостях (ИЖ) в настоящее время представляется перспективным способом изменения надмолекулярной структуры полисахаридов и, как следствие, повышения эффективности их ферментативного гидролиза [3, 5]. ИЖ – это органические вещества с ионным типом связей, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре или переходящие в него при небольшом нагревании [4]. Очевидно, что предобработанное растительное сырье будет содержать некоторые количества ИЖ, потому очень важно установить, происходит ли ингибирование целлюлаз, используемых для ферментативного гидролиза, этими соединениями.

Целью данной работы было установление типа и констант ингибирования эндо- и экзоглюканаз, секретируемых клетками мицелиального гриба *Aspergillus terreus*, ионными жидкостями, в частности: 1-бутил-3-метил-имидазолий хлоридом ([BMIM]Cl) и 1-октил-3-метил-имидазолий хлоридом ([OMIM]Cl).

Для использованных ионных жидкостей тип ингибирования экзо- и эндоглюканазной активности, определённый методами Диксона и Корниш-Боудена, был полным неконкурентным. Константа ингибирования экзоглюканазы [BMIM]Cl составила (3±1) мг/мл, что меньше константы ингибирования эндоглюканазы этой же ИЖ – (9±1) мг/мл. Таким образом, экзоглюканаза более чувствительна к присутствию [BMIM]Cl в реакционной среде, чем эндоглюканаза. Увеличение длины радикала в 1-*R*-3-метил-имидазолий хлориде (от бутилового до октилового производного) в случае экзоглюканазы приводило к увеличению константы ингибирования до (6±1) мг/мл, а в случае эндоглюканазы – к уменьшению до (1,0±0,2) мг/мл.

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что [BMIM]Cl более предпочтительна к практическому применению, чем [OMIM]Cl.

#### **Литература**

1. Байклз И., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные: В 2 т. М.: Мир. 1974.
2. Bungay H.R. Energy: the biomass options. New York: Wiley and Sons. 1981.
3. Cao Y., Wu J., Zhang J., Li H., Zhang Y., He J. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. // Chemical Engineering Journal. 2009. V.147. P.13-21.
4. Feng L., Chen Z. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2008. V.142. P.1-5.
5. Xiao W., Yin W., Xia S., Ma P. The study of factors affecting the enzymatic hydrolysis of cellulose after ionic liquid pretreatment // Carbohydrate Polymers. 2012. V.87. P.2019-2023.

*Авторы выражают благодарность научному руководителю – заведующему лабораторией, профессору, д.б.н. Е.Н.Ефременко.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 05-РАН-09 и № 05-РАН-10).*



**Использование 1,4-β-D-галактоманнанов различного строения для изучения специфичности действия 1,4-β-манназаз**

**Доценко Г.С.; Клёсов А.А.; Симицын А.П.**

*аспирант; д.х.н., профессор; д.х.н., профессор*

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

*E-mail: gsdotsenko@gmail.com*

Галактоманнаны (ГМ) являются важным компонентом гемицеллюлозы растений и различаются характером замещения основной 1,4-β-D-маннозной цепи остатками галактозы, присоединенными 1,6-α-гликозидными связями.

Нами предложена статистическая модель случайного распределения замещенных и незамещенных звеньев маннозы полимерной цепи ГМ. Эта модель позволяет на основании данных об исчерпывающих степенях конверсии ГМ различного строения 1,4-β-манназами определять минимально необходимое число незамещенных звеньев маннозы, следующих подряд, для осуществления разрыва полимерной цепи этими ферментами.

В соответствии с предложенной моделью, вероятность обнаружения  $m$  замещенных остатков  $(Gal/Man)_m$  в полимерной цепи ГМ, следующих подряд и окруженных незамещенными остатками, задается формулой:

$$P[(Gal/Man)_m] = q^{2m} (1-q)^m,$$

а вероятность обнаружения  $n$  незамещенных остатков  $(Man)_n$ , следующих подряд и окруженных замещенными остатками, - формулой:

$$P[(Man)_n] = (1-q)^{2n} q^n, \text{ где}$$

$q$  - доля незамещенных звеньев в полимерной цепи,

$(1-q)$  – доля замещенных звеньев,

$m$  – число последовательных замещенных звеньев  $(Gal/Man)_m$ , окруженных незамещенными звеньями, а

$n$  - число последовательных незамещенных звеньев  $(Man)_n$ , окруженных замещенными звеньями.

Степень конверсии полимерного субстрата (глубина гидролиза) – это величина, равная отношению гидролизованых 1,4-β-D-гликозидных связей к исходному числу этих связей в субстрате (которое, в свою очередь, равно отношению образовавшихся восстанавливающих сахаров (мг/мл) к исходному количеству субстрата (мг/мл)). Рассчитываемая вероятность обнаружения последовательности из  $n$  незамещенных звеньев маннозы является долей 1,4-β-D-гликозидных связей субстрата, которые потенциально могут быть гидролизованы ферментом определенной специфичности.

Поэтому, например, если фермент высоко специфичен к гидролизу полимерной цепи ГМ на участках с  $n$  незамещенными остатками маннозы, то предельная степень конверсии этого субстрата будет равна вероятности обнаружения этой последовательности из  $n$  незамещенных звеньев маннозы. Если фермент способен гидролизовать полимерную цепь на участках с различным числом замещенных звеньев, то предельная степень конверсии в этом случае будет равна сумме вероятностей обнаружения этих последовательностей.

Нами были установлены предельные степени конверсии трёх ГМ из различных источников (*Cyatopsis tetragonoloba* (guar gum), *Caesalpinia spinose* (tara gum), *Ceratonia siliqua* (carob)) двумя 1,4-β-манназами (b-Man) различного происхождения (*Myceliophthora thermophila* и *Trichoderma reesei*) и в соответствии с предложенной моделью показано, что b-Man *T.reesei* способна гидролизовать цепь ГМ на участках с четырьмя и более незамещенными остатками маннозы, в то время как b-Man *M.thermophila* более специфична и гидролизует полимерную цепь на участках с пятью и более незамещенными остатками маннозы.



**Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на частицах магнетита**

**Ефремова М.В.**

*студентка*

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: efremova33@mail.ru*

Суперпарамагнитные наночастицы (СПМ НЧ) оксидов железа, в частности,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , могут быть использованы в качестве агентов – посредников локализованного управления биохимическими реакциями. Например, такое управление можно осуществить, если макромолекулы (фермент или субстрат) прикреплены к поверхности СПМ НЧ. Тогда при переориентации последних под действием радиочастотного магнитного поля (РЧ МП) макромолекулы будут испытывать деформацию, в результате которой могут измениться длины и углы в связях между атомами, произойти изменения в конформации или надмолекулярной структуре, что, безусловно, будет оказывать влияние на условия протекания реакции. Очевидно, РЧ МП может играть в таких случаях роль триггера, включающего или прерывающего/затормаживающего ферментативную реакцию. В качестве модельного объекта был выбран химотрипсин – хорошо изученный фермент класса гидролаз. Таким образом, целью работы было изучение влияния магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на частицах магнетита.

Первоначально проводилась модификация химотрипсина, в результате которой фермент оказывался пришитым к магнитным частицам  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (средний диаметр 15-30 нм) несколькими ковалентными связями. Для изучения влияния на каталитические свойства использовалась реакция гидролиза N-бензоил –L- тирозин – пара-нитроанилида (БТНА), катализируемая химотрипсином. Наблюдение за кинетикой реакции осуществляли с помощью спектрофотометра (СФ), который регистрировал наработку продукта реакции по абсорбции света на длине волны 380 нм (ей соответствует максимальное поглощение света в конечном продукте – пара-нитроанилине).

В образцах, подвергавшихся действию магнитного поля, наблюдалось замедление реакции после каждой экспозиции в поле. Принципиально это возможно по двум причинам: влиянию магнитного поля непосредственно на иммобилизованный химотрипсин, либо на его реакцию с субстратом. Для выяснения того, какой из двух механизмов является преобладающим, была сделана серия экспериментов с добавлением субстрата уже после обработки раствора иммобилизованного химотрипсина в поле. В этом случае также наблюдалось замедление скорости на 10-15 %, что говорит о непосредственном влиянии на фермент.

Также были проведены две серии экспериментов по изучению полевой зависимости эффекта замедления реакции на частоте 50 Гц (напряженность магнитного поля варьировалась от 17 до 220 кА/м) – для частиц, в которых в состав блоксополимера входили полиакриловая (РАА) и полиметакриловая (РМА) кислота. По результатам качественного анализа полученных результатов можно сказать, что обе серии зависимостей имеют максимум в поле  $H$  около 120 кА/м (для частиц с линкером РАА) и 75 кА/м (для частиц с линкером РМА). Максимальное замедление скорости реакции и в том, и в другом случае составило  $30 \pm 5\%$ . Наличие максимумов на полевых зависимостях свидетельствует о наличии конкурирующих процессов, возникающих под действием МП различной напряженности. Наиболее вероятной причиной наблюдавшегося эффекта является изменение конформации фермента в результате ее необратимой (или, по крайней мере, надолго запоминаемой) деформации силами поля.

Таким образом, в работе обнаружен эффект влияния магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, а именно замедления катализируемой им реакции. С практической точки зрения это может дать способ управления адресной доставкой лекарств и дистанционным дозированием их активности.

**G-квадруплексные ДНК-аптамеры к тромбину человека обладают высокой специфичностью и видоспецифичностью**

**Завьялова Е.Г.**

*аспирант*

*Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия  
zlenka2006@rambler.ru*

ДНК-аптамеры к тромбину – перспективная альтернатива существующим антикоагулянтам, поскольку обладают высокой активностью, быстро выводятся из кровотока и имеют ДНК-антидот. Высокая специфичность к тромбину аптамеров снижает вероятность побочных эффектов. В то же время высокая избирательность мишени приводит к сложностям при выборе животных для доклинических испытаний. В данной работе специфичностью и видоспецифичностью исследованы для трех аптамеров: минимального G-квадруплекса 15-ТВА, G-квадруплекса с дуплексной надстройкой 31-ТВА и модульного G-квадруплекса RA-36, разработанного в компании Апто-Фарм при участии автора.

С помощью турбидиметрического метода были определены константы ингибирования аптамерами фибриноген-гидролизующей активности тромбинов человека, быка, свиньи, кролика, крысы и мыши. Минимальный G-квадруплекс 15-ТВА обладает наименьшей видоспецифичностью, в то время как его модульные производные, 31-ТВА и RA-36, демонстрируют не только разницу в константах ингибирования для тромбинов разных животных, но и разные типы ингибирования. Наименьшая ингибирующая активность наблюдалась для тромбина кролика, в меньшей степени – для тромбина мыши. Результаты выравнивания аминокислотных последовательностей тромбинов коррелируют с полученными результатами. Тромбин кролика имеет наибольшее число замен относительно тромбина человека, что приводит к увеличению констант ингибирования более чем на два порядка.

Изучение ингибирования свертывания плазмы крови человека и животных выявило не только концентрационные эффекты при переходе от чистой энзиматической системы к сложной смеси, но и наличие дополнительного влияния компонентов плазмы. И вновь наименьшую эффективность аптамеры проявили к плазме кролика.

*In vitro* исследование влияния аптамера RA-36 на коагуляционный каскад позволило сделать вывод о высокой специфичности модульных G-квадруплексных ДНК-аптамеров. RA-36 не ингибирует другие сериновые пептидазы коагуляционного каскада, за исключением проформы тромбина, мейзотромбина. В совместной работе с ФГБУ Гематологическим научным центром МЗСР РФ была обнаружена кросс-реактивность аптамера с фибриноген-гидролизующим ферментом рептилазой из змей, который, вероятно, имеет фибриноген-связывающий сайт, близкий таковому у тромбина.

В данной работе была показана не только высокая специфичность к тромбину, но и видоспецифичность G-квадруплекс-содержащих ДНК-аптамеров. Дополнение минимального G-квадруплекса модулями приводит к увеличению как константы ингибирования, так и видоспецифичности аптамеров.

Работа поддержана контрактом Минобрнауки 16.512.11.2009.

**Моделирование трехмерной структуры гидролазы эфиров альфа-аминокислот  
из *Xanthomonas rubrilinea***

**Зарубина С.А.<sup>1</sup>, Упоров И.В.<sup>1</sup>, Тишков В.И.<sup>1,2,3</sup>**

*Студент 3-го курса, с.н.с., к.ф-м.н., профессор, д.х.н.*

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

<sup>2</sup>*Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия*

*E-mail: [zarubina.sophia@gmail.com](mailto:zarubina.sophia@gmail.com)*

Полусинтетические бета-лактамы широко используются для борьбы с патогенными микроорганизмами и занимают более половины мирового рынка антибактериальных препаратов. В настоящее время для их получения используют фермент пенициллинацилазу (РА), которая катализирует реакцию переноса ацильной группы из соответствующего амида на бета-лактамное ядро (6-аминопенициллановая кислота, 7-аминоцефалоспоровая кислота и др.). Одним из недостатков данного процесса является способность РА гидролизовать целевой продукт. Гидролаза эфиров альфа-аминокислот (КФ 3.1.1.43, АЕН) также может осуществлять синтез аминобета-лактамов антибиотиков, однако в качестве донора ацильной группы используются сложные эфиры. АЕН по сравнению с РА представляет собой более перспективный катализатор, благодаря более высокой активности в реакции гидролиза эфиров (стадия получения ацил-фермента) и более низкой активности в реакции гидролиза целевого антибиотика. В отличие от пенициллинацилаз, которые были выделены и охарактеризованы из большого количества источников, данных о АЕН получено мало. В настоящее время в литературе имеется информация только о двух АЕН, которые были выделены из бактерий *Xanthomonas citri* IF0 3835 (ХсАЕН) и *Acetobacter turbidans* ATCC 9325 [1]. Эти ферменты являются тетрамерами и состоят из четырех идентичных субъединиц.

В нашей лаборатории недавно был клонирован ген АЕН из бактерий *Xanthomonas rubrilinea* (ХгАЕН). Для проведения экспериментов по рациональному дизайну свойств этого фермента необходимо иметь экспериментальную или компьютерную трехмерную модель структуры. Поэтому нами было проведено компьютерное моделирование структуры ХгАЕН. Процедура моделирования включала:

1. Множественное выравнивание аминокислотных последовательностей ХгАЕН и АЕН из различных источников для выявления консервативных участков;

2. Построение трехмерной структуры ХгАЕН с использованием в качестве базовой структуры ХсАЕН (PDB1MPX.ENT) с разрешением 1,90 Å. ХсАЕН имеет высокую степень гомологии (84 %) с нашим ферментом;

3. Встраивание в трехмерную структуру ХгАЕН некоторых субстратов, выбранных на основании литературных данных [1].

Среднее квадратичное отклонение  $C_{\alpha}$  атомов в модельной структуре по сравнению с опорным ферментом составило всего 0,043 Å, что свидетельствует о высокой точности и достоверности полученной модели. Исходя из анализа полученных структур, определены аминокислотные остатки, играющие важную роль в связывании фермента с субстратом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-04-00962-а.

### **Литература**

1. Barends R.M., Polderman-Tijmes J.J., Jekel P.A. et al. *Acetobacter turbidans*  $\alpha$ -amino ester hydrolase: how a single mutation improves an antibiotic-producing enzyme // J. Biol. Chem. 2006. V. 281, №9. p. 5804–5810.

**Направленный транспорт биологически активных веществ с помощью катионных липосом *in vitro*.**

***Ивашков Олег Валерьевич***

*Студент 3 курса*

*Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

*E-mail: oleg\_ivashkoff@mail.ru*

Селективное проникновение биологически активного вещества (БАВ) в орган-мишень является одним из определяющих критериев его эффективности при лечении патологий. Однако большинство экзогенных химических соединений неспособно проникнуть внутрь тканей из-за существования так называемого гистогематического барьера. В связи с этим необходима разработка методов направленной доставки лекарств к клеткам-мишеням. Для уменьшения токсичности БАВ и увеличения адресности доставки за последние годы были разработаны несколько типов наноконтейнеров. Одним из наиболее популярных подходов в области контролируемого направленного транспорта биологически активных веществ к местам их специфического действия является использование липосом. Липосомы представляют собой искусственные модели природных биологических мембран.

Целью работы стало получение катионных липосом, модифицированных моноклональными антителами (mAb), и исследование их физико-химических характеристик.

Для синтеза липосом использовали фосфолипиды и холестерин, которые при эмульгировании в водной среде образуют жировые пузырьки, ограниченные внешней бислойной липидной мембраной и содержащие внутри некоторое количество механически захваченного водного раствора. В работе в качестве липида использовали POPC (1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицерол-3-фосфохолин), а также дополнительные реагенты, такие как холестерин, дистеароилфосфатидилэтаноламин (DSPE), который конъюгирован с цепочкой полиэтиленгликоля (PEG) с молекулярной массой 2000 Да, катионный липид диметилдиоктодециламмоний бромид (DDAB), а также DSPE с концевой малеимидной группой для конъюгирования с mAb для создания векторных наноконтейнеров. Синтез состоял из двух этапов: 1) образование липидной плёнки с последующим тщательным высушиванием и 2) редиспергирование в дистиллированной воде с обработкой ультразвуком для формирования однослойных липосом. Векторные группы mAb смешивали с реагентом Траута (10 экв., 45 мин., комн. темп.), добавляли к липосомам и оставляли на ночь при 4С. Далее проводили очистку полученных систем методом гель-фильтрационной хроматографии с использованием Sepharose CL-4B при скорости потока 0,5 мл/мин. БАВ загружали методом захвата и пассивной диффузии.

В результате синтеза получали стабильные векторные липосомы с загруженными БАВ. Физико-химические характеристики полученных систем были исследованы методом динамического светорассеяния. Дзета-потенциал наночастиц составил -9,85 мВ, гидродинамический диаметр около 90 нм и коэффициент полидисперсности – 0,131. Иммуноферментный анализ показал, что антитела сохраняли свою активность после конъюгации. Токсичность препаратов оценивали методом МТТ и показали, что IC50 зависит от количества введенного DDAB в состав липосом, а также от количества загруженного БАВ.

Таким образом, в ходе работы были получены катионные липосомальные наноконтейнеры для направленного транспорта БАВ.

**Использование полистирольных наночастиц для детекции грам-отрицательных микроорганизмов биолюминесцентным иммуноферментным методом**

***Истрате Е.Н., Ломакина Г.Ю., Угарова Н.Н.***

*студентка 5-го курса; с.н.с., к.х.н.; профессор, д.х.н.*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alena.istrate@gmail.com*

Разработка методов быстрого и своевременного определения микробной загрязненности различных объектов является актуальной задачей. При исследовании биологического материала, в том числе антигенов бактерий, широко применяется твердофазный иммуноферментный анализ. Однако стандартные методы ИФА с использованием полистирольных планшетов, применяемые для детекции живых микроорганизмов, обладают недостаточной чувствительностью и плохой воспроизводимостью. Увеличение сорбционной емкости полистирольной матрицы за счет использования наночастиц позволит улучшить аналитические характеристики метода. Благодаря своим физико-химическим свойствам, полимерные частицы являются удобными носителями при создании различных диагностических тест-систем в области иммуноанализа.

Целью данной работы является проверка эффективности использования полистирольных наночастиц для детекции грам-отрицательных микроорганизмов.

Для выбора оптимального лиганда были использованы различные биоспецифичные агенты белковой и небелковой природы – полимиксин В, конканавалин А, а также моноклональные антитела к липополисахаридам клеточной стенки грам-отрицательных микроорганизмов на примере клеточной культуры *Salmonella*. Связывание лигандов с поверхностью монодисперсных наночастиц из полистирола (размером 240 нм) было проведено методом прямой адсорбции, а также ковалентной иммобилизацией с использованием блок-сополимеров полиоксиэтилена и полиоксипропилена, модифицированных пиридилдисульфидными группами. Показано, что каждая «активированная» частица способна связать 150 молекул белка. Полученные частицы с иммобилизованными лигандами были охарактеризованы по размеру с использованием Zetasizer Nano ZS и проверены на способность связывать анализируемый антиген.

Для биолюминесцентной детекции антигена отработана методика получения конъюгатов люциферазы *Luciola mingrelica* через поверхностные SH-группы остатков цистеина фермента и NH<sub>2</sub>-групп биоспецифичных молекул с помощью гетеробифункционального сшивающего агента N-сукцинимидил-3-(2-пиридилдитио)пропионата. Полученные конъюгаты люциферазы с антителами сохраняли 100% активности и способность связываться с мишенью. Таким образом, схема анализа включала в себя две стадии – специфическое улавливание и концентрирование микроорганизмов на наночастицах с лигандом и биолюминесцентная детекция с помощью биоспецифичного конъюгата люциферазы.

Проведено сравнение полученной тест-системы со стандартным ИФА и показано, что новый формат проведения анализа с использованием полистирольных наночастиц приводит к улучшению аналитических характеристик метода.

**Изучение термостабильности мутантной формиатдегидрогеназы из сои *Glycine max*.**

**Каргов И.С.<sup>1,2</sup>, Алексеева А.А.<sup>2,3</sup>, Тишков В.И.<sup>1,2,3</sup>**

*студент 4-го курса, к.х.н., профессор, д.х.н.*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119992 Москва*

<sup>2</sup>*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», 109559, Москва*

<sup>3</sup>*Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН, Москва, Россия*

E-mail: [ikar.xix@gmail.com](mailto:ikar.xix@gmail.com)

NAD<sup>+</sup>-зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2., ФДГ) широко распространена в природе и представляет большой научный и практический интерес. В нашей лаборатории проводятся систематические исследования по изучению взаимосвязи структура-функция и практическому применению ФДГ из различных источников. В рамках этих работ был клонирован и экспрессирован в клетках *E. coli* ген ФДГ из сои *Glycine max* (SoyФДГ). Было показано, что этот фермент имеет самые низкие значения  $K_M$  среди известных формиатдегидрогеназ и поэтому представляет большой интерес в качестве возможного биокатализатора регенерации NADH в процесс синтеза оптически активных соединений с помощью дегидрогеназ. Однако термостабильность SoyФДГ очень низкая, что препятствует ее применению на практике. Для повышения термостабильности SoyФДГ на основе анализа трехмерной структуры фермента были получены точечные мутанты.

В данной работе была изучена термостабильность мутантной SoyФДГ, в которой остаток фенилаланина был заменен на остаток аспарагиновой кислоты. Показано, что мутантный фермент необратимо инактивируется в соответствии с кинетикой реакции первого порядка. Было изучено влияние температуры и ионной силы раствора на величину константы скорости инактивации. Ионную силу варьировали, изменяя концентрацию фосфатного буфера. При 62°C увеличение ионной силы оказывало существенный стабилизирующий эффект: константа скорости инактивации в 1М буфере была в 20 раз меньше, чем при концентрации буфера 0,01-0,1М (рН 7,0). Зависимость константы скорости инактивации мутантной SoyФДГ и фермента дикого типа от температуры описывается уравнением для теории активированного комплекса (ТАК), что является дополнительным доказательством термоинактивации фермента по мономолекулярному механизму. Используя теорию ТАК были вычислены активационные параметры процесса термоинактивации фермента.

Полученные данные свидетельствуют, что замена остатка Phe на остаток Asp обеспечивает значительную стабилизацию SoyФДГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-04-00920-а) и Министерства образования и науки (контракт 16.512.11.2148).

**БИОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В БАКТЕРИАЛЬНЫХ  
СРЕДАХ**

**Конищева Е.В., Воронин О.Г., Карякин А.А.**

*студентка*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

Поиск альтернативных источников энергии и разработка методов переработки отходов являются актуальными задачами современной науки и технологии. При этом многие виды отходов могут быть утилизированы с получением различных видов энергии. В настоящее время широко используется микробная переработка отходов с выделением различных топлив (водород, метан и др.). Наиболее перспективным метаболитом для таких целей является водород, поскольку продуктом его окисления является вода (а не продукты окисления углерода, как в случае метана).

Изучение динамики накопления водорода гетеротрофными продуцентами в зависимости от различных условий культивирования является важной задачей современной микробной биотехнологии. Сегодня в большинстве лабораторий для указанной цели используется газохроматографический метод определения водорода; однако он позволяет определять наличие водорода в газовой фазе, как правило, в концентрациях от десятых долей процента и выше.

В данной работе разработан потенциометрический биосенсор на основе планарных электродов с гидрогеназой из *T. roseopersicina*, иммобилизованной на поверхности рабочего электрода. Показано, что такой биосенсор может быть успешно использован для определения активности накопления водорода на ранних стадиях роста бактерий. Газохроматографический метод позволяет фиксировать появление водорода в газовой фазе не ранее чем через 8-12 часов после посева (содержание водорода около 0,09%), а также дает относительно высокую погрешность измерений при низких концентрациях газа. Разработанный биосенсор позволяет детектировать следы водорода через 2-4 часа после внесения инокулята в питательную среду. Показано, что биосенсор не реагирует на основные микробные субстраты и метаболиты (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и т.д.).

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Образования РФ (Гр. 6.516.11.6013).

Влияние структуры электронного акцептора на каталитические параметры галактонлактон дегидрогеназы из *arabidopsis thaliana* (AtGALDH)

**Костин В. В., Кудряшова Е. В.**

студент

МГУ им. Ломоносова, химический факультет

L-аскорбиновая кислота (витамин С) является антиоксидантом, контролирующим окислительно-восстановительный баланс в клетках, а также кофактором для многих ферментов. Финальный шаг (рис. 1) в ее биосинтезе растениями катализируется L-галактоно-1,4-лактон дегидрогеназой (GALDH, EC 1.3.2.3). Это митохондриальный мембранотропный фермент, поэтому представляется важным его изучение в модельных мембранных системах – мицеллах и липосомах. Для протекания реакции окисления L-галактоно-1,4-лактона требуется акцептор электронов. Так, в литературе в качестве электроно-акцептора для GALDH используется цитохром с.

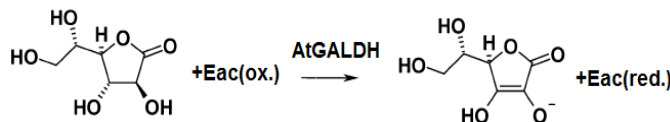


Рис.1 Реакция окисления L-1,4-галактонлактона до L-аскорбиновой кислоты под действием AtGALDH при участии акцептора электронов (Еас)

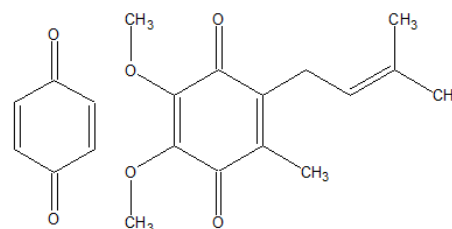


Рис.2 Бензохинон (Bq) и коэнзим Q1 – акцепторы электронов в ферментативной реакции

Однако, цитохром с денатурирует в неводных средах. Поэтому для исследования мембранных свойств GALDH необходимо провести поиск альтернативного электроно-акцептора эффективного в модельных мембранных системах. Основным показателем эффективности электроно-акцептора является его стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Наиболее близким к цитохрому-с из веществ, из функционирующих в митохондриях переносчиков электронов являются производные бензохинона. Так, потенциал для пары хинон/гидрохинон в водном растворе равен  $E=287$  мВ, а для окисленной/восстановленной формы цитохрома-с –  $E=250$  мВ. Поэтому, представляется перспективным исследование бензохинона и его производных (рис. 2) в качестве электроно-акцепторов для реакции, катализируемой GALDH.

В представленной работе изучена ферментативная реакция окисления L-1,4-галактонлактона до L-аскорбиновой кислоты под действием GALDH в водном растворе в зависимости от структуры электроноакцептора. Определены кинетические параметры ( $K_m$ ,  $k_{cat}$ ) реакции при использовании в качестве акцептора электронов 1,4-бензохинона и коэнзима Q1.



**Синтез и исследование твердых комплексов стрептомицина с катионами Cu, Ni, Co**

**Кулакова Юлия Сергеевна**

*студентка*

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

*E-mail: black\_widow.20@mail.ru*

Путем взаимодействия водных растворов сульфата стрептомицина  $\text{Strep} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  с сульфатами меди (II), никеля (II), кобальта (II) в мольном соотношении 1:3 были получены в виде малорастворимых осадков комплексы состава  $\text{MStrep}_2\text{SO}_4$ , где  $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ .

Состав комплексов определен методами элементного анализа (содержание не металлов) и комплексонометрического титрования (содержание металлов).

Полученные комплексы исследованы методом ИК-спектроскопии. Спектры записаны на приборе Equinox 55 (Bruker). Образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия. Отнесение полос спектра проведено в соответствии с литературными данными. Наблюдается смещение полос поглощения в спектрах комплексов по сравнению с незакомплексованным лигандом. На основании чего были сделаны выводы об участии функциональных групп стрептомицина в координации с катионами металлов. Представлены предполагаемые структурные формулы комплексов.

Проведено компьютерное моделирование структуры комплексов полуимперическим квантово химическим методом PM6 в программе MOPAC 2009.

**Исследование взаимодействия блок-сополимеров полилизина – полиэтиленгликоля с LysK - ферментом, лизирующим клетки *Staphylococcus aureus***  
**Лебедев Д.Н., Филатова Л.Ю., Кабанов А.В., Клячко Н.Л.**

*студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: lebedev.d.n@gmail.com*

В настоящее время *Staphylococcus aureus* является одним из наиболее опасных возбудителей различных заболеваний. Около 90% штаммов золотистого стафилококка устойчиво к одному или более антибиотикам, что влечет за собой необходимость разработки новых методов борьбы со стафилококком. Одним из наиболее перспективных методов является использование литических ферментов бактериофагов - ферментов, которые продуцируются фагами для разрушения пептидогликанового слоя бактерий; так, фермент LysK лизирует клетки золотистого стафилококка, в том числе штаммы, резистентные к метициллину и ванкомицину. Наибольшим ограничением, не позволяющим на сегодняшний день использовать LysK в медицине, является его низкая стабильность при температурах хранения (4, 20-25°C) и функционирования (37°C). Ранее было установлено, что LysK инактивируется по агрегационному механизму, и была показана перспективность использования поликатионов для стабилизации LysK, поэтому целью данной работы было исследование взаимодействия фермента с положительно заряженными блок сополимерами полилизина и полиэтиленгликоля (EG<sub>114</sub>Lys<sub>30</sub> и EG<sub>114</sub>Lys<sub>10</sub>), выявление оптимальных условий стабилизации LysK в обсуждаемом диапазоне температур.

Был исследован ряд образцов с разными зарядовыми соотношениями полиэлектролит/фермент (от 1 до 100) и концентрациями низкомолекулярного электролита (11, 300, 500 мМ NaCl) при pH 9.0 и температурах 4, 22 и 37°C. Активность образцов определяли методом турбидиметрии. Во всех случаях, активность LysK в смесях с блок-сополимерами превышает (до 10 раз) активность фермента без них.

Показано, что добавление к ферменту блок-сополимеров приводит к увеличению его стабильности при всех указанных выше температурах. В качестве количественного критерия оценки стабильности была выбрана величина времени полуинактивации. В смесях с EG<sub>114</sub>Lys<sub>30</sub> для всех исследованных зарядовых соотношений полимер/LysK и 11, 300 и 500 мМ NaCl время полуинактивации увеличивается с 0.5 ч. для свободного фермента до 20-30 ч. при 37°C, и с 2 суток для LysK без добавок до 15-20 суток при 22°C. В присутствии блок-сополимера EG<sub>114</sub>Lys<sub>10</sub> зависимость стабильности фермента от концентрации полимера и NaCl выражена более сильно. При 11 мМ NaCl и температурах 22 и 37°C наблюдается дестабилизация фермента в диапазоне всех исследуемых концентраций этого полиэлектролита. Увеличение времени полуинактивации с 0.5 до 100 ч. при 37°C наблюдается при 1-20 кратном зарядовом избытке EG<sub>114</sub>Lys<sub>10</sub> и концентрации NaCl 300 мМ, дальнейшее увеличение концентраций NaCl или полимера негативно отражается на стабильности образцов. Стабилизационный эффект EG<sub>114</sub>Lys<sub>10</sub> при 22°C и высоких концентрациях NaCl сопоставим с таковым для EG<sub>114</sub>Lys<sub>30</sub>. Также установлено, что при 4°C фермент в присутствии блок-сополимеров сохраняет практически 100% активности.

Методом динамического светорассеяния показано образование комплексов между молекулами фермента и блок-сополимеров, за счет чего, по-видимому, и достигается стабилизационный эффект. Установлено, что гидродинамический радиус молекул блок-сополимеров соответствует ~4 нм; при добавлении фермента происходит его увеличение до 20–60 нм. Увеличение содержания NaCl с 11 до 300 и 500 мМ так же приводит к увеличению размеров частиц и появлению дополнительного пика ~ 4 нм, который, на наш взгляд, соответствует свободному, не связанному с ферментом блок сополимеру.

Работа выполнена в рамках проекта МОН РФ 11.G34.31.0004.

**Синтез пептидных субстратов и аффинных сорбентов для изучения пептидаз, гидролизующих токсические пептиды проламинов**

**Лобанова Анна Олеговна**

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [annlob08@gmail.com](mailto:annlob08@gmail.com)

Токсические (иммуногенные) пептиды проламинов являются протеолитически устойчивыми, пролин- и глутамин богатыми пептидами, образующимися при действии комплекса ЖК-пептидаз человека на белки пшеницы, ржи, ячменя.

Накопление иммуногенных пептидов обуславливает патогенез такого широко изучаемого сегодня заболевания как целиакия. Целиакия – аутоиммунное воспалительное заболевание кишечника, характеризующееся нарушением всасывания. В настоящее время лекарств от этой болезни нет. Одним из перспективных направлений лечения целиакии является энзиматическая терапия. В связи с тем, что токсические пептиды содержат много остатков пролина и глутамина, она может вестись по двум направлениям: расщепление токсических пептидов пролинспецифичными и глутаминспецифичными пептидазами.

В нашей лаборатории было показано, что в состав пищеварительного комплекса вредителя мучных запасов *Tenebrio molitor*, для которого проламины являются основным пищевым субстратом, входят пептидазы, обладающие пролин- и глутаминрасщепляющей активностью. Это позволяет рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов для энзимотерапии целиакии.

Для скрининга пептидаз, способных расщеплять токсические пептиды проламинов, предложен ряд ди – трипептидных субстратов общей формулы A-X-Y-AMC, где A = H, Glp – пироглутамил, Z – бензилоксикарбонил; X = Phe, Val, Ala, Ala-Ala; Y = Gln, Pro; AMC - 4-амино-7-метилкумарид. Структура субстратов соответствует специфичности целевых ферментов, а присутствие флуорогенной 4-амино-7-метилкумаридной группировки обеспечивает простоту и точность контроля ферментативной активности по измерению флуоресценции 4-амино-7-метилкумарина, выделяющегося в процессе гидролиза. Кроме того, преимущество флуорогенных субстратов состоит в возможности их использования в варианте разработанного в нашей лаборатории высокочувствительного экспресс-метода постэлектрофоретического тестирования пептидаз в геле

Вышеперечисленные субстраты получены с использованием карбодиимидного метода с удовлетворительными выходами. Их чистота подтверждена данными аминокислотного анализа и величинами хроматографических подвижностей в нескольких системах. Изучены флуоресцентные характеристики синтезированных соединений. Субстраты будут использованы для выделения и изучения субстратной специфичности спектра пищеварительных пептидаз *Tenebrio molitor*, а также определения кинетических параметров гидролиза синтезированных соединений цистеиновыми и пролинспецифичными пептидазами различного происхождения.

Для усовершенствования условий выделения цистеиновых и пролинспецифичных пептидаз из *T. molitor* синтезирован аффинный сорбент на основе аминосилохрома с привитым фрагментом токсического пептида ZPQPQR.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-04-01562-а, 12-03-01057-а, 11-04-93964-ЮАР\_а).

**Влияние стабилизирующих добавок на активность иммобилизованной биферментной системы светящихся бактерий**

*Лоншакова В.И.<sup>1</sup>, Есимбекова Е.Н.<sup>2,1</sup>, Кратасюк В.А.<sup>1,2</sup>*

*Студент*

<sup>1</sup>*Сибирский федеральный университет, Институт фундаментальной биологии и биотехнологии, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия*

*E-mail: viktoriya.lww@gmail.com*

В настоящее время широко используются выделенные из светящихся бактерий ферменты. Однако применение их в аналитических исследованиях осложняется неустойчивостью ферментов при различных воздействиях (повышенных температурах, экстремальных значениях рН и т.д.). Для более широкого использования необходимо получение на их основе стабильных реагентов.

Из существующих методов стабилизации ферментов, наиболее оптимальными являются иммобилизация в полимерные гели и внесение стабилизирующих добавок, а также сочетание этих методов. Целью данной работы является разработка метода стабилизации ферментов светящихся бактерий, путем внесения в состав иммобилизованного реагента стабилизирующих добавок.

Для обеспечения высокой стабильности иммобилизованной биферментной системы использовали следующие стабилизирующие добавки: дитиотрейтол (ДТТ), меркаптоэтанол и бычий сывороточный альбумин (БСА).

Показано, что иммобилизация ферментов светящихся бактерий с указанными компонентами приводит к увеличению активности реагента в 1,5 раза и выше (рис. 1). Наиболее значительное увеличение интенсивности свечения наблюдается при введении в состав реагента БСА. При включении в состав реагента ДТТ или меркаптоэтанол интенсивность свечения увеличивается в 1,5 раза.

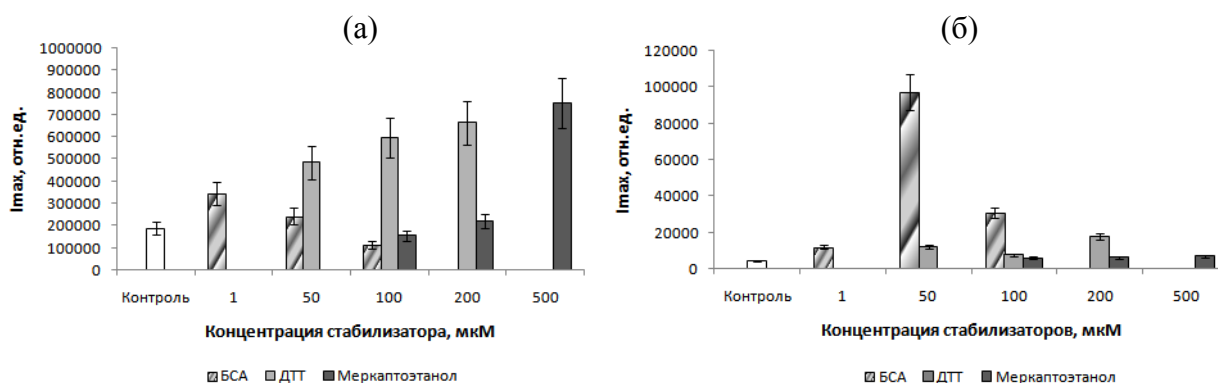


Рисунок 1 – Интенсивность свечения биферментной системы светящихся бактерий иммобилизованной в желатиновый (а) и крахмальный (б) гели совместно со стабилизаторами ферментов

Исследованы изменения характеристик иммобилизованного реагента при хранении в течение 6 месяцев при 4<sup>0</sup>С. Показано, что активность контрольного образца (реагента без стабилизаторов) уменьшается за 6 месяцев в 5,5 раза. Добавление в состав реагента БСА или ДТТ позволяет уменьшить падение активности реагента при хранении. Наилучший стабилизирующий эффект проявляется когда содержание ДТТ в реагенте составляет 0,1 мМ. Меркаптоэтанол существенного стабилизирующего действия не оказал.

Установлено, что ферменты, иммобилизованные в желатиновый гель, в большей степени сохраняют активность по сравнению с ферментами, иммобилизованными в крахмальный гель. Разработанный реагент может быть использован в качестве тест-объекта для экологического и других видов мониторинга.

**Зависимость поверхностно-активных свойств изоборнилфенолов от природы фосфолипидов**

**Маракулина К.М., Поляков А.В., Плащина И.Г. Козлов М.В., Шишкина Л.Н.**

*Аспирант*

*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им.Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Российская Федерация*

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

Поиск новых малотоксичных антиоксидантов (АО), синтезированных на основе природного сырья, обуславливает необходимость изучения не только их антиоксидантных свойств, но и поверхностно-активных. В связи с тем, что между молекулами фенольных АО и природными фосфолипидами (ФЛ) установлено явление комплексообразования [1, 6, 7], а для ряда терпенофенолов был выявлен широкий спектр биологической активности [2-5], целью настоящей работы являлось изучение влияния природы ФЛ на проявление поверхностно-активных свойств соединений ряда ИБФ.

В работе исследованы следующие ИБФ: 2-изоборнилоксифенол (ТФ-1), 4-метил-2-изоборнилфенол (ТФ-5), 2-изоборнилфенол (ТФ-6), 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ТФ-7), 2-метил-6-изоборнилфенол (ТФ-8). Данные препараты синтезированы из отходов лесопромышленного комплекса на основе зелени хвойных сотрудниками института Химии Коми НЦ УрО РАН под руководством чл.-корр. РАН и любезно предоставлены нам для исследований. Для сравнения использовали ионол (ВНТ) – стандартный липофильный АО из класса пространственно-затрудненных фенолов. В качестве природных ФЛ исследованы препараты: 10 %-ый водно-спиртовой раствор соевого лецитина (L) и хлороформные растворы сфингомиелина (SM) и L- $\alpha$ -Cephalin (PE). Чистоту и фракционный состав ФЛ контролировали методом ТСХ. Зависимость поверхностно-активных свойств ИБФ исследовали методом динамического светорассеяния их растворов в гексане в присутствии и отсутствии добавок природных ФЛ.

Обнаружено, что экспозиция ФЛ с исследованными ИБФ оказывает существенное влияние как на размер агрегатов, так и на распределение агрегатов в зависимости от их диаметра. Для эквимольных растворов L с ТФ-6, ТФ-8, ТФ-5 и ТФ-1 ([L]=30мкг/мл) выявлен рост доли мелких мицелл ( $d < 10$  нм). Экспозиция ТФ-7 со SM ([SM]=35 мкг/мл) не приводит к достоверному изменению диаметра мицелл, тогда как в присутствии ТФ-6 наблюдается уменьшение размеров мицелл в 2,4 раза. Однако, в случае растворов ТФ-6 и ТФ-7 с PE ([PE]=20 мкг/мл) существенных различий в поверхностно-активных свойствах данных препаратов не установлено.

Таким образом, при анализе биологической активности ИБФ необходимо учитывать влияние природы и состава ФЛ на их поверхностно-активные свойства.

**Литература**

1. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 2. С. 148-152.
2. Патент № 2 347 661 С2 (РФ)
3. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. // Бюлл. Эксп. биологии и медицины. 2008.. Т. 145. № 3. С. 293-299.
4. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. // Вестник Российской АМН. 2009. № 11. С. 12-17.
5. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В., Лумпов А.Е., Вихарев Ю.Б., Аникина Л.В., Гришко В.В., Кучин А.В. // Химия природных соединений. 2010. № 3. С. 402-403.
6. Шарифутдинова Р.Р., Насибуллин Р.С., Фахретдинова Е.Р. // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10. № 4. С. 510-513.
7. Keyong Xu, Benguo Liu, Yuxiang Ma, Jiguan Du, Guangley Li, Han Gao, Yuan Zhang, Zhemgxiang Ning // Molecules. № 14. P. 3486-3493.

**Снижение побочных эффектов стрептокиназы  
модификацией ее молекулы водорастворимым полимером**

*Медведева А.С., Тюпа Д.В.*

*Студентка 5 курса ; вед. инженер*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: anastasya.medvedeva@mail.ru*

**Введение.** Самым эффективным и доступным тромболитическим агентом является стрептокиназа (СК). Однако терапия СК сопровождается не останавливаемыми кровотечениями или ретромбозами, вызванными истощением плазменных уровней фибриногена (Fg) и плазминогена (Pg). Кроме того, СК антигена. Быстрый клиренс из кровотока и значительные побочные эффекты ограничивают применение нативной СК в тромболитической терапии.

**Цель данной работы** – снижение побочных эффектов СК путем ее химической модификации биосовместимым водорастворимым полиэтиленгликолем (PEG).

**Методы исследования.** Инкубацией СК с активированным полимером получены PEG-модифицированные образцы СК (конъюгаты СК-PEG). Тромболитическая активность СК и конъюгатов СК-PEG исследована методом Кристенсена. Кинетика образования стехиометрических комплексов Pg с нативной СК или с конъюгатами СК-PEG исследована спектрофотометрически с помощью специфического субстрата плазмина. Кинетика активации Pg под действием комплексов Pg-СК или Pg-СК-PEG изучена с помощью сопряженного метода в присутствии субстрата плазмина. Падение уровней Fg и Pg в окружающей сгусток плазме изучено методами, разработанными в нашей лаборатории.

**Результаты.** Модификацию СК проводили ее инкубацией с активированным PEG (2000 Да) в соотношении 1:500 (М:М). Пробы реакционной смеси, отобранные в процессе инкубации, очищали от избытка модифицирующего агента гель-фильтрацией и измеряли остаточную фибринолитическую активность СК. Найдено, что за 4 часа реакции потеря активности составляла не более 15-20%. Получены PEG-СК(1), PEG-СК(2), PEG-СК(3) и PEG-СК(4) с разной степенью модификации NH<sub>2</sub>-групп лизинов молекулы СК, которую определяли титрованием TNBS. Кинетика образования стехиометрических комплексов Pg со СК, PEG-СК(1) и PEG-СК(2) идентична, а с конъюгатами PEG-СК(3) и PEG-СК(4) скорость образования комплексов несколько снижена, что, вероятно, связано с экранированием молекулами PEG Pg-связывающих участков на поверхности СК. Определены кинетические параметры активации Pg ( $k_{cat}$ , и  $K_m$ ) комплексами Pg-СК и разными Pg-СК-PEG(1-4). Обнаружено, что времена полуистощения плазменных уровней Pg и Fg увеличиваются с увеличением степени модификации СК.

**Заключение.** Вариацией условий получены конъюгаты СК-PEG с различной степенью модификации NH<sub>2</sub>-групп и с максимальным сохранением фибринолитической активности СК ( $\geq 80-85\%$ ). По сравнению с нативной СК, конъюгаты СК-PEG вызывают значительно меньшее истощение плазменных уровней Pg и Fg. Таким образом, модификация молекулы СК низкомолекулярным PEG приводит к снижению уровня побочных эффектов.

**Миков А.Н.**

*Студент*

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

*E-mail: [mikov.alexander@gmail.com](mailto:mikov.alexander@gmail.com)*

Проблема поиска новых эффективных инсектотоксинов по-прежнему актуальна, поскольку насекомые быстро приспосабливаются к воздействию старых инсектицидов. Как известно, насекомые входят в рацион питания подавляющего числа пауков, поэтому логично проводить поиск эффективных инсектотоксинов среди компонентов ядов пауков. Формирование яда происходило с течением эволюции по принципу комбинаторных библиотек, поэтому он содержит большое разнообразие биологически активных веществ: от низкомолекулярных соединений до больших многодоменных белков. И многие из этих веществ токсичны для насекомых. Из литературы известно, что в ядах пауков обычно инсектотоксичными свойствами обладают полипептидные молекулы с массой 4-14 кДа.

В данной работе для поиска инсектотоксинов изучали яд среднеазиатского паука *Tibellus oblongus*. На первой стадии цельный яд разделяли на фракции при помощи гель-фильтрации. Далее пептидную фракцию делили на индивидуальные компоненты путём последовательного проведения хроматографических разделений методом ВЭЖХ. Острую токсичность проверяли внутрибрюшным введением очищенных полипептидов в третий сегмент на личинках мясных мух. Аминокислотные последовательности наиболее активных пептидов были установлены сопоставлением данных МАЛДИ масс-спектрометрии и молекулярных масс пептидов, первичные структуры которых были выведены из базы данных кДНК ядовитых желёз *Tibellus oblongus*. Для пептидов, обладавших наибольшей токсичностью по отношению к насекомым, была разработана схема получения и очистки рекомбинантных аналогов.

**Разработка методики поляризационного флуоресцентного иммуноанализа для определения фторхинолонов в продуктах питания**  
**Нечаева Н.Л.<sup>1</sup>, Нестеренко И.С.<sup>1,2</sup>, Еремин С.А.<sup>1</sup>**

*Студентка пятого курса*

<sup>1</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБУ "Всероссийский Государственный Центр качества и стандартизации  
лекарственных средств для животных и кормов", Москва, Россия*

*E-mail: Nechaeva.N.L@yandex.ru*

В настоящее время фторхинолоны (ФХ) активно используются в ветеринарии. 90 % от всех регистрируемых ветеринарных препаратов на основе ФХ приходится на энрофлоксацин (ЭНР). При введении животным он может накапливаться в организме и содержаться в животноводческой продукции. Потребление пищи, загрязненной данным препаратом, может вызывать аллергические реакции у человека. Также важно отметить, что ЭНР отличается выраженным постантибиотическим эффектом по причине очень активного основного метаболита ципрофлоксацина (ЦИП), который главным образом применяется в медицине. В связи с этим, поступление данных ФХ в организм животного и человека может вызывать появление резистентных штаммов условно-патогенной микрофлоры. Поэтому важно контролировать содержание ФХ в продуктах питания. В большинстве стран приняты нормативные акты, гарантирующие безопасность продуктов питания для здоровья потребителя, в которых установлены допустимые уровни содержания химических загрязнителей, в частности ФХ. Например, в странах ЕС и России МДУ для содержания суммы фторхинолонов (ЭНР+ЦИП+НОР+ОФЛ) в мясе установлен на уровне 100-300 мкг кг<sup>-1</sup>, а в молоке 100 мкг л<sup>-1</sup>.

Целью данной работы явилась разработка методики поляризационного иммуноанализа для определения фторхинолонов в продуктах питания животного происхождения.

В работе были синтезированы конъюгаты фторхинолонов (ЭНР, ЦИП, ОФЛ, НОР и др.) с бычьим сывороточным альбумином (БСА), овальбумином, флуоресцеинизотиоционатом и этилендиаминтиокарбомилфлуоресцеином, модифицированным карбодиимидным методом. Конъюгаты с белками (АГ) использовали для иммунизации кроликов с целью получения поликлональных антител (АТ). Иммунизацию проводили многократно с месячным интервалом малыми дозами АГ (100 мкг/кролика) внутривенно в область спины. Кровь отбирали через 7 дней после введения. Сыворотки смешивали с глицерином (1:1, об/об) и хранили при минус 20°С, затем тестировали на предмет связывания с различными трейсерами (конъюгатами фторхинолонов с производными флуоресцеина) методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) с целью выбора оптимальных комбинаций иммунореагентов (трейсер+антитело). В результате были подобраны условия постановки ПФИА (выбраны оптимальные концентрации трейсера и антител, рабочий буфер), позволяющие определять фторхинолоны в растворах, в диапазоне 1-1000 мкг/л. Также разработанная методика иммуноанализа была оптимизирована для анализа реальных объектов. Был проведен тест на открытие и установлены аналитические характеристики для НОР, ЦИП, ЭНР и ОФЛ. Процент открытия составил 90-120 %.

Таким образом, были получены иммунореагенты и с их помощью разработана методика ПФИА, которая дает возможность определять фторхинолоны в растворе, начиная с 1 мкг л<sup>-1</sup>, и может быть использована при создании диагностической тест-системы, предназначенной для определения остаточных количеств фторхинолонов в образцах животноводческой продукции.



**Коллоидное золото как средство адресной доставки цитостатических препаратов**

***Никишев П.А.***

*Студент*

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*e-mail: pavelnikishev@mail.ru*

Цель работы – получение лекарственных форм противоопухолевых препаратов проспидина и цисплатина с использованием наночастиц золота [1] в качестве носителя и исследование их противоопухолевой активности *in vitro*.

Были исследованы водные растворы коллоидного золота (КЗ) со средним диаметром частиц 25 и 30 нм, приготовленные по методике [2], стабилизированные полиэтиленгликолем (ПЭГ) и меркаптоундекановой кислотой. Сорбцию противоопухолевых препаратов цисплатина и проспидина КЗ проводили из их водных растворов с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-2} \div 1,0$  и  $50 \div 200$  мг/мл соответственно при  $T = 293 \pm 1$  К. Установлено, что максимальное количество иммобилизованного проспидина составляет около 0,18 г на 1 мг используемого раствора коллоидного золота (в пересчете на золото). Максимальное содержание цисплатина в фазе КЗ составляет 0,12 г/г (в пересчете на золото) при его концентрации в исходном растворе 1,0 мг/мл. Полученные данные свидетельствуют о том, что доля поглощенного цисплатина зависит от размера частиц коллоидного золота.

Оценку высвобождения цисплатина из КЗ-30 проводили при  $310 \pm 1$  К в фосфатном буферном растворе (рН 7,4) с концентрацией цисплатина 0,8 мг/мл. Количество высвободившегося цисплатина анализировали методом ВЭЖХ. Было установлено, что в течение суток не происходит высвобождения цисплатина.

Исследование цитостатической активности проведено на монослойной культуре опухолевых клеток HeLa (эпителиоидная карцинома шейки матки человека, клон М). Перед анализом несвязанные цитостатики удалялись с раствором после центрифугирования, осадок КЗ с иммобилизованными цитостатиками ресуспензировался. Отдельно оценивалась цитостатическая активность КЗ. Показано, что подавление клеток HeLa иммобилизованным КЗ проспидином соответствует подавлению клеток HeLa раствором проспидина, при существенном уменьшении концентрации проспидина. Показано, что для иммобилизованного КЗ-30 цисплатина подавление клеток HeLa не отличается статистически достоверно от активности исходных водных растворов цисплатина, для образцов иммобилизованного КЗ-25 цисплатина противоопухолевая активность оказалась ниже, чем в случае его водного раствора.

**Литература**

1. Hughes G.A. Nanostructure-mediated drug delivery // *Nanomedicine*. 2005. Vol. 1. P. 22-30.
2. Маракушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. Наука, Москва, 1991.

**Полиионные комплексы для улучшения свойств LysK - фермента, расщепляющего клеточную стенку *Staphylococcus aureus***

**Новожилов И.А., Лебедев Д.Н., Филатова Л.Ю., Кабанов А.В., Клячко Н.Л.**

*Студент 3-го курса*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ig-neous@yandex.ru*

В течение последних 10 лет наблюдается увеличение количества заболеваний, вызванных стафилококком. *Staphylococcus aureus* особенно опасен, поскольку 90% его штаммов устойчивы к действию антибиотиков, например, таких как метициллин и ванкомицин. Уровень смертности среди пациентов, заражённых метициллин-резистентным золотистым стафилококком, составляет 31% [1-3]. Бактериолитические ферменты - биологически активные вещества, которые можно рассматривать как адекватную альтернативу антибиотикам. Эти ферменты продуцируются бактериофагами в процессе их литических циклов и отвечают за разрушение (лизис) клеточных стенок бактерий. Их механизм действия основан на гидролизе химических связей в пептидогликане, важном компоненте клеточных стенок бактерий. В 2005 году был выделен рекомбинантный бактериолитический фермент LysK, эффективно лизирующий клетки метициллин-резистентных и ванкомицин-резистентных штаммов *Staphylococcus aureus* [4].

Следует отметить, что фермент LysK недостаточно стабилен в условиях хранения (температуры 4-22°C) и функционирования (температура 37°C). Наиболее перспективный путь улучшения стабильности фермента заключается в добавлении к нему полимерных соединений катионной природы. Они помогают LysK поддерживать каталитически активную конформацию во времени, а также могут способствовать усилению взаимодействия между ферментом и субстратом.

В данной работе исследовано влияние блок-сополимера полиэтиленimina и полиэтиленгликоля (PEI-PEG) массой 12.6 кДа на активность и стабильность LysK при разных концентрациях блок-сополимера (1 - 100 кратный избыток по молям по отношению к ферменту) и температурах (4, 22, 37°C). Взаимодействие LysK с PEI-PEG также было охарактеризовано методом ИК-спектроскопии. Характер полученных закономерностей и их причины обсуждаются.

**Литература.**

- [1] M.H. Reacher, A. Shah, D.M. Livermore, Bacteraemia and antibiotic resistance of its pathogens reported in England and Wales between 1990 and 1998: trend analysis. // *British Medical Journal*. 2000. 320. p. 213-216.
- [2] H.G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
- [3] T.V. Fadeeva, S.A. Vereshagina, A.S. Kogan, E.G. Grygoryev, Activators of purulent and necrotic processes in lungs. // *Infections in Surgery* 2007. 5. p. 167-169.
- [4] M. Horgan, G. Flynn, J. Cooney, et al., The phage lysine, LysK, can be truncated to its CHAP domain and retain lytic activity against live antibiotic-resistant staphylococci. // *Applied Environmental Microbiology*. 2009. 75. p. 872-874.

**Определение величины logP липофильных катионов на примере производных берберина и пальматина методами ВЭЖХ и ВЭЖХ/МС**

**Норкин М.В., Ташлицкий В. Н.**

*студент*

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

Важным этапом в процессе адресной доставки антиоксидантов нового поколения в митохондрии является прохождение молекулы через клеточную и митохондриальную мембраны. Данные соединения представляют собой молекулы, состоящие из двух частей, соединенных углеводородным линкером: одна из частей представляет собой антиоксидант, а вторая - «мотор» в виде положительно заряженной молекулы, транспортирующей всё соединение. Проницаемость биологических мембран для молекулы оценивается величиной её липофильности. Численная интерпретация липофильности – значение LogP молекулы. LogP – логарифм коэффициента распределения, определяемого отношением концентраций вещества в системе вода-октанол в состоянии равновесия.

Проведены измерения LogP серии липофильных катионов производных берберина и пальматина («моторы») (Рис. 1): модификации имели разную длину линкерной связи: от 4 до 9 метиленовых групп. Антиоксидантом в нашем случае являлся 2,3-диметилхинон. Определение LogP производилось модифицированным «shake-flask» методом, при котором определялась концентрация вещества только в водной фазе до и после добавления октанола. Измерения концентраций проводились методами ультраэффективной жидкостной хроматографии (UPLC) на приборе Waters Acquity с использованием масс-спектрометрического тандемного квадрупольного детектора (MS/MS TQD) в режиме мониторинга реакций заданных ионов (MRM).

Разработаны методики определения производных берберина и пальматина, подобраны условия элюирования, установлены нижние пределы количественного определения веществ, произведена валидация методик. Проведено сравнение экспериментальных данных и значений LogP, полученных косвенным методом (корреляцией со временем удерживания при анализе методом обращенно-фазной ВЭЖХ в режиме градиентного элюирования).

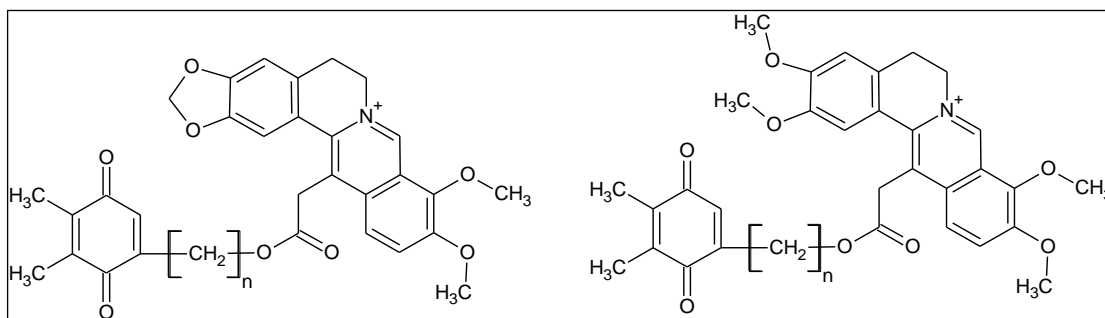


Рис. 1. Производные берберина и пальматина: Q-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ber и Q-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Pal.

**Аффинный сорбент для связывания иммуноглобулинов G  
на основе триптофил-треонил-тирозина. Аспекты практического применения  
в препаративной биохимии и медицинских технологиях.**

***Овчинникова Екатерина Дмитриевна***

*младший научный сотрудник*

*ФГУ «Российский кардиологический научно-производственный комплекс Федерального  
агентства по высокотехнологичной медицинской помощи»*

*k.ovchinnikova@gmail.com*

Аффинные хроматографические материалы, связывающие иммуноглобулины основного подкласса (IgG) широко применяются в биохимии и медицине. Актуальность медицинского применения обусловлена потребностью экстракорпоральных процедур при ряде аутоиммунных заболеваний [1-3]. В целях получения высокоочищенных препаратов IgG подобные сорбенты часто используются в биохимии и биотехнологии [4]. В недавних наших работах мы предложили новый сорбент на основе пептидного лиганда триптофил-треонил-тирозина [5], являющегося миметиком участка стрептококкового белка G, связывающего иммуноглобулины [6]. Ранее было установлено, что данный сорбент превосходит по сорбционной ёмкости существующие на сегодняшний день аналоги. Представленная работа посвящена испытаниям нового сорбента. Определены параметры изотерм сорбции иммуноглобулинов для нового сорбента. Продемонстрированы возможности хроматографического материала для аффинной очистки препаратов иммуноглобулинов. Получены данные о стабильности при различных способах стерилизации хроматографического материала и хранении. Проведены испытания нового сорбента в условиях имитирующих медицинские процедуры на больших скоростях потока жидкости.

1. Z. Amoura, S. Koutouzov, H. Chabre, P. Cacoub, I. Amoura, L. Musset, J.F. Bach, J.C. Piette, *Arthritis Rheum*, 2000, V.43, P.76.
2. E.I. Rigopoulou, E.T. Davies, D.P. Bogdanos, C. Liaskos, M. Mytilinaiou, G.K. Koukoulis, G.N. Dalekos, D. Vergani, *Liver Int.*, 2007, V.27, P.1226.
3. A.Staudt, M.Вцhm, F.Knebel, Y.Grosse, C.Bischoff, A.Hummel, J.B.Dahm, A.Borges, N.Jochmann, K.D.Wernecke, G.Wallukat, G.Baumann, S.B.Felix, *Circulation*, 2002, V.106, P.2448.
4. I.V.Nikolayenko, O.Yu.Galkin, N.I.Grabchenko, M.Ya.Spivak., *Ukrainica Bioorganica Acta*, 2005, V.2, P.3.
5. P.A.Levashov, E.D.Ovchinnikova, M.I.Afanas'eva, D.A.Frid, A.A.Az'muko, Zh.D.Bespalova, I.Yu.Adamova, O.I.Afanas'eva, S.N.Pokrovskii, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012, V.38, N.1, P.46.
6. D.J.Sloan, H.W.Hellinga, *Protein Sci.*, 1999. V.8. P.1643.

Автор выражает благодарность за помощь, оказанную в проведении данной работы научному руководителю Левашову П.А. и коллеге Афанасьевой М.И.

**Получение полиэлектролитных комплексов на основе фукоидана**

**Однороб Виктория Евгеньевна**

*студентка*

*ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный университет»*

*Медико-биолого-химический факультет, Ставрополь, Россия*

*E-mail: odnorobvika@mail.ru*

На сегодняшний день полиэлектролитные комплексы вызывают большой интерес, обусловленный обширной областью их научного и практического применения. Особое внимание обращено на полиэлектролитные комплексы, основой которых выступают биополимеры, благодаря их биodeградируемости, биосовместимости и низкой токсичности. В качестве одного из перспективных природных полиэлектролитов выступает фукоидан, обладающий противоопухолевыми [3], иммуномодулирующими [5], антибактериальными [2], противовирусными [4], противовоспалительными свойствами.

Целью нашего исследования было разработка методики получения полиэлектролитных комплексов на основе фукоидана. Нами была оптимизирована методика [7], позволяющая получать полиэлектролитные комплексы с высокой степенью биоадгезии.

Основные стадии получения микрокапсул состоят из получения фракций фукоидана по известной методике [6] с последующей отчисткой от полифенолов [1], модификации состава по активному компоненту, исследования влияния природы и концентрации действующего вещества на образование, размеры и стабильность наносистем. Исследования проводили при варьировании концентрации растворителя, полисахаридного компонента, различных эмульгаторов и стабилизаторов полученных структур.

Далее определяли степень включения полисахаридной фракции в липосому, оболочку и осаждение на поверхности липосом.

Фазовые исследования проводили при различном содержании полисахарида. Установлено, что свойства образующихся микроэмульсий обратимо изменяются при варьировании состава.

*Литература*

1. Выделение очищенного фукоидана из природного комплекса с полифенолами и его характеристика / А.М. Урванцева, И.Ю. Бакунина, Н.Ю. Ким, В.В. Исаков, В.П. Глазунов, Т.Н. Звягинцева // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 15-24.

2. Adhikari, U., Mateu, C.G., Chattopadhyay, K., Pujol, C.A. et al., Structure and antiviral activity of sulfated fucans from *Stoechospermum marginatum*. *Phytochemistry*, 2006, 67, 2474-2482.

3. Maruyama, H., Nakajima, J., Yamamoto, I., A study on the anticoagulant and fibrinolytic activities of a crude fucoidan from the edible brown seaweed *Laminaria religiosa*, with special reference to its inhibitory effect on the growth of sarcoma-180 ascites cells subcutaneously implanted into mice. *Kitasato Arch. Exp. Med.* 1987, 60, 105-121.

4. McClure, M.O., Moore, J.P., Blanc, D.F., Scotting, P. et al., Investigations into the mechanism by which sulfated polysaccharides inhibit HIV infection in vitro. *AIDS Res. Hum. Retroviruses* 1992, 8, 19-26.

5. Zapozhets, T.S., Besednova, N.N., Loenko, I.N., Antibacterial and immunomodulating activity of fucoidan. *Antibiot. Khimioter.* 1995, 40, 9-13.

6. Zvyagintseva T.N., Shevchenko N.M., Popivnich I.B., Isakov V.V., Scobun A.S., Sundukova E.V., Elyakova L.A.A. A new procedure for the separation of water-soluble polysaccharides from brown seaweed // *Carbohydr. Res.* 1999. V. 322. №1-2. P. 32-39.

7. United States Patent 6,235,313. Bioadhesive microspheres and their use as drug delivery and imaging systems.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА  
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ РОГОЛИСТНИКА ТЕМНО-  
ЗЕЛЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В.*

*Студент, аспирант*

*ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», химико-технологический  
факультет, Тверь, Россия*

*E-mail: sidorova.july@yandex.ru*

В настоящее время высшие водные растения используются в качестве биоиндикатора, поскольку являются прекрасным естественным биофильтром, предохраняющим водную массу от загрязнений. Элементный состав гидрофитов может служить показателем, характеризующим состояние экосистемы. Наличие в водоеме органических поллютантов и тяжелых металлов определяется тест-организмом роголистником темно-зеленым (*Ceratophyllum demersum* L.), чувствительным к данным загрязнителям. Под действием антропогенного воздействия в растениях-биоиндикаторах может изменяться химический состав и анатомическая структура, следовательно, эффективными методами изучения этих изменений являются ИК спектроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеновский микроанализ (РМА). Проведение модельного эксперимента с использованием гидрофитов, в качестве тест-организмов, способствует изучению защитных свойств растений-биоиндикаторов в измененной среде.

Целью настоящей работы является изучение влияния солей металлов на химический состав и анатомическую структуру водного растения роголистника темно-зеленого методами Фурье-ИК спектроскопии, РЭМ и РМА.

В лабораторных условиях растения были помещены в водные растворы солей тяжелых металлов (0,02%  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ). Для анализа образцы отбирали еженедельно в течение месяца, промывали и высушивали при  $t=30-40^\circ\text{C}$ . Запись ИК спектров осуществлялась на спектрометре «Equinox 55» («Bruker»). Для РЭМ образцы растений исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL 6610LV при увеличении в 500 и 1000 раз. РМА выполняли с помощью системы микроанализа INCA Energy SEM (OXFORD INSTRUMENTS).

Методом ИК спектрального анализа было установлено, что основные изменения в спектрах образцов, связанных с воздействием тяжелых металлов, проявляются в области низкочастотных колебаний: 655, 620, 605 и  $581\text{ см}^{-1}$  (под действием  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), и 619,  $534\text{ см}^{-1}$  (под действием  $\text{NiSO}_4$ ). С помощью РЭМ и РМА на поверхности роголистника обнаружены конкреции солей металлов, а также утолщение клеточных стенок в эпителии. Это объясняется тем, что при поступлении металлов внутрь клетки, запускаются механизмы внутриклеточной детоксикации: металлы связываются с анионами органических кислот, а образующиеся комплексы переносятся в вакуоль и там накапливаются, приводя к постепенной гибели клеток. Данные эксперимента показали, что роголистник обладает аккумулятивными способностями к ионам тяжелых металлов.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.1281 и при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.», ГК № 8754р /14008.*

***XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия***  
**Стабилизация глутатионпероксидазы типа 1 как подход к получению  
антиоксидантных препаратов**

***Панина И.С.<sup>1</sup>, Филатова Л.Ю.<sup>1</sup>, Кабанов А.В.<sup>2</sup>, Клячко Н.Л.<sup>1</sup>***

*Студентка 5 курса*

*<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.  
Ломоносова, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Durham Research Center 1036, Nebraska Medical Center, Omaha, U.S.A.  
E-mail: irinaspanina@gmail.com*

Все клеточные формы поддерживают «редокс-статус» организма за счет антиоксидантных ферментов. Нарушение этого статуса вызывает повышенный уровень токсичных активных форм кислорода, таких как пероксиды и свободные радикалы. В результате действия активных форм кислорода такие важные компоненты клетки как липиды и ДНК окисляются. У человека оксидативный стресс является причиной или важной составляющей многих серьезных заболеваний, таких как атеросклероз, гипертензия, болезнь Альцгеймера и Паркинсона, диабет, инсульт, а также является одной из составляющих процесса старения.

Глутатионпероксидаза - один из основных ферментов разрушения активных форм кислорода. Глутатионпероксидазы – семейство ферментов, которые катализируют восстановление перекисей липидов в соответствующие спирты и восстановление пероксида водорода до воды. Глутатионпероксидаза типа 1 (GPx1) – самая распространенная форма фермента, она обнаружена в цитоплазме практически всех тканей млекопитающих, субстратом GPx1 является пероксид водорода.

В связи с этим становится актуальным применение антиоксидантных препаратов на основе фермента глутатионпероксидазы в медицинской практике. Целью настоящей работы было улучшения ряда свойств фермента, таких как стабильность и устойчивость к протеолизу, путем получения комплексов глутатионпероксидазы с полиэлектролитами.

В настоящей работе были подобраны оптимальные условия измерения активности глутатионпероксидазы 1, установлено, что при 37°C, pH 7-8, концентрациях фермента 0.18-1.8 мг/мл его инактивация протекает по диссоциативному механизму.

Было проведено сравнение стабильности нативного фермента и фермента в смесях с полиэлектролитами различной природы (полиакриловыми кислотами 5 и 240 кДа, полилизинном 9.6 кДа, блок-сополимерами полилизина и полиэтиленгликоля 6.6 кДа, полиэтиленimina и полиэтиленгликоля 12.6 кДа, полилизинами 5,2 и 55,2 кДа), при pH 8.0 через двое суток инкубации при 37°C. Стабилизационный эффект обнаружен при наличии в растворе полиакриловой кислоты 5 кДа (остаточная активность составляет около 30% от начальной, тогда как нативный фермент теряет активность до 7%) и блок-сополимера полиэтиленimina и полиэтиленгликоля 12 кДа (остаточная активность составляет около 50% от начальной, тогда как нативный фермент теряет активность до 12%), эффективность которых зависит от ионной силы раствора. Причины наблюдаемых явлений обсуждаются. Работа выполнена в рамках проекта МОН РФ 11.G34.31.0004.

**Изучение биоаккумуляции элементов водными растениями в условиях модельных экспериментов и реального хвостохранилища**

**Романова Тамара Евгеньевна**

студентка

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

*E-mail: romanova-toma@mail.ru*

Тяжелые металлы относятся к числу наиболее распространенных и опасных для биоты загрязнителей окружающей среды. Для извлечения подобных поллютантов из водоемов все чаще пользуются фиторемедиацией – способом очистки водоемов с применением растений-гипераккумуляторов, которые способны накапливать большие дозы поллютантов и концентрировать их в тканях. При использовании фиторемедиации на практике, встает вопрос о необходимости изучения процесса накопления поллютантов растениями.

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение биоаккумуляции элементов водными растениями *Eichhornia crassipes* и *Pistia stratiotes*. В рамках поставленной цели решались следующие задачи: 1) изучение процессов биосорбции и транслокации Cd в растениях; 2) выявление основных зон локализации Cd в тканях растений; 3) оценка роли флавоноидов в связывании Cd, 4) изучение способности водяного гиацинта к накоплению микроэлементов в зоне хранилища отходов цианирования колчеданных руд Урского месторождения.

В качестве модельного элемента был выбран кадмий, т.к. в условиях проведения натурального эксперимента его содержание в незагрязненных водах Новосибирского водохранилища достаточно мало (<0,1 мкг/л), что позволяет исключить появление систематической погрешности при проведении исследований.

Для оценки содержаний поллютантов в воде и в растениях использовали инверсионную вольтамперметрию и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Для изучения распределения Cd в тканях растений применяли гистохимический метод, основанный на качественной реакции комплексообразования Cd с дитизоном. При выявлении функциональных групп на поверхности растений, а также изучении процесса комплексообразования кадмия с биологически активными веществами растений - флавоноидами, участвующими в связывании кадмия в растениях применяли методы молекулярного анализа - ИК и UV-VIS-спектроскопию.

В результате проведенных модельных лабораторных и натуральных исследований показано, что аккумуляция кадмия водяным гиацинтом в условиях натурального эксперимента происходит интенсивнее по сравнению с пистией слоистой, причем начальный этап накопления обусловлен биосорбцией за счет кислородсодержащих групп. Выявлено, что по мере накопления Cd происходит его перераспределение между частями растения, однако основная часть концентрируется в ризодерме и коре корня растения. Установлено, что в изучаемых растениях содержатся вещества, способные образовывать комплексные соединения с Cd, причем их качественный и количественный состав видоспецифичен, хотя, по всей видимости, они вносят значительный вклад в связывание Cd лишь на начальном этапе.

Эксперименты по изучению биоаккумуляции микроэлементов водяным гиацинтом и тростником в условиях произрастания в зоне Урского хвостохранилища показали, что водяной гиацинт обладает высокой способностью к накоплению Ag, Ba, Co, Cd, Pb, Sn, Zr, V, Pb. Установлено, что тростник, произрастающий на территории хвостохранилища, также является перспективным растением для фитоизвлечения элементов. Тростник способен аккумулировать тяжелые металлы и некоторые другие элементы и в условиях произрастания в достаточно кислых растворах (pH 2,6).



**T1 контрастный агент на основе полилизина и хелатного комплекса гадолиний-ДТПА для визуализации опухолевых клеток глиомы С6**

***Сандалова Т.О.<sup>1</sup>, Нуколова Н.В.<sup>1,2</sup>, Абакумов М.А.<sup>1</sup>, Гриненко Н.Ф.<sup>2</sup>, Юсубалиева Г.М.<sup>2</sup>, Чехонин В.П.<sup>1,2</sup> и Кабанов А.В.<sup>3,4</sup>***

*Студентка*

<sup>1</sup> *ГБОУ ВПО РНИМУ им. Н. И. Пирогова Минздрава России, гор. Москва, ул. Островитянова д.1*

<sup>2</sup> *ГНЦССП им. В.П. Сербского МЗСР РФ*

<sup>3</sup> *Институт исследования рака университета Небраски, г. Омаха, США;*

<sup>4</sup> *МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

*E-mail: sandalovato@gmail.com*

**Введение**

Мультиформная глиобластома человека - это наиболее частая и агрессивная форма опухоли мозга. Эта опухоль низкодифференцирована и высокоинвазивна, в результате чего медиана выживаемости при данном заболевании не превышает 1 года. В аспекте диагностики границ низкодифференцированных глиом, большой интерес вызывает использование в качестве белка-мишени коннексина 43 (Cx43) — интегрального мембранного белка. Описано активирующее влияние Cx43 на процессы инвазии мультиформной глиобластомы человека, в том числе и экспериментальной глиомы С6 крысы. Гиперэкспрессия этого маркера по периферии опухоли в зоне активной инвазии мобилизованных глиомных клеток делает перспективным исследование Cx43 в целях диагностики резистентных к химио- и радиотерапии глиом головного мозга.

**Цель исследования**

Целью эксперимента было получение векторного T1-контрастного агента на основе полилизина (PLL) и хелатного комплекса гадолиния (III) и диэтилентриаминопентетеновой кислоты (ДТПА), конъюгированного с моноклональными антителами к Cx43 для визуализации опухолевых клеток глиомы С6.

Конъюгаты полилизина и ДТПА были получены прямой реакцией в водной среде с использованием водорастворимого карбодимида (н-(3-диметиламинопропил)-н-этилкарбодимидхлорида). Далее к препаратам был добавлен избыток гадолиния в виде гексагидрата хлорида гадолиния (III). Очистка от избытка ДТПА и ионов  $Gd^{3+}$  была проведена методом гель-хроматографии, а в качестве носителя использовали Sephadex G-25. T1-релаксивность полученных частиц была измерена на 7 Т МР-томографе ClinScan фирмы Bruker

Важным параметром любого препарата предполагаемого к использованию в медицине является его токсичность. В нашем случае была изучена цитотоксичность полученных нами препаратов на культурах клеток глиомы С6 и эмбриональной ткани почки человека НЕК293.

Для придания векторных свойств полученные конъюгаты были связаны с моноклональными антителами к коннексину43. Иммунохимическая активность полученных конъюгатов была охарактеризована с использованием ИФА. Иммуноцитохимическим методом было показано специфическое взаимодействие полученных конъюгатов с клетками опухолевой ткани. (Рис.1).

**Результаты**

По данным рентгенофлюоресцентного анализа загрузка препарата гадолинием проходит с 50% эффективностью. Максимальная загрузка составляет 500 мкг гадолиния на 1 мг полимера. Максимальная нетоксичная концентрация полученного контрастного агента по

**Бактериолитические факторы плазмы крови барана**

*Седов Сергей Алексеевич*

*Аспирант*

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

*факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sergey.sedov@gmail.com*

Исследование бактериолитических ферментов из различных источников представляет огромный практический и фундаментальный интерес. С точки зрения фундаментального изучения различных аспектов функционирования защитных систем организма крайне важно иметь возможность исследования бактериолитических ферментов животного происхождения, содержащихся в тканях и биологических жидкостях. Разработанные ранее подходы количественных турбидиметрических измерений бактериального лизиса [1, 2] позволяют корректно изучать факторы, обладающие бактериолитической активностью, что расширяет возможности их поиска среди компонентов биологических жидкостей.

В рамках данной работы были проведены поиск и последующее выделение в чистом виде факторов, способных лизировать микроорганизмы: *Escherichia coli*, *Micrococcus luteus* и *Bacillus subtilis*. Были обнаружены и охарактеризованы 3 ранее не описанные в литературе фактора. Два из них, обладающие литической активностью по отношению к *E. coli* и имеют молекулярную массу  $15 \pm 2$  кДа. Третий активен также по отношению к *M. luteus* и имеет молекулярную массу  $34 \pm 4$  кДа.

Выделенные факторы были идентифицированы при помощи трипсинолиза и анализа полученных фрагментов масс-спектроскопией MALDI-TOF. Обоим факторам массой  $15 \pm 2$  кДа наилучшим образом соответствует интерлейкин-2, фактору массой  $34 \pm 4$  кДа – фрагмент компонента системы комплемента C2. Вероятно, помимо лизиса бактерий, они могут выполнять также важные функции в регуляции иммунной системы.

**Литература**

1. Levashov, P.A., Sedov, S.A., Shipovskov, S., Belogurova, N.G., Levashov, A.V. Quantitative turbidimetric assay of enzymatic gram-negative bacteria lysis // Anal. Chem., 2010, Vol. 82, pp. 2161-2163.
2. Mitchell, G.J., Nelson, D.C., Weitz, J.S. Quantifying enzymatic lysis: Estimating the combined effects of chemistry, physiology and physics // Phys. Biol., 2010, Vol. 7, art. No. 046002.

**Слова благодарности**

Автор выражает благодарность за помощь в работе научному руководителю, к.х.н., с.н.с. Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Левашову П.А., а также к.х.н., н.с. Института биохимии им. А.Н. Баха РАН Семёновой М.В.

**КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ  
ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО  
(*HYPERICUM PERFORATUM L.*) МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*Соловьева Н.А, Ильяшенко Н.В.*

*Студент, аспирант*

*ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», химико-технологический  
факультет, Тверь, Россия  
E-mail: natulka511u@mail.ru*

В настоящее время происходит рост антропогенной нагрузки на окружающую среду, что приводит к серьезным нарушениям и загрязнению природных ландшафтов. Поллютанты попадают в окружающую среду и поглощаются растениями, многие из которых используются человеком в медицине. Поэтому большое значение на фармакологическом производстве имеет оценка степени антропогенного воздействия на химический состав лекарственных растений.

В данной работе был исследован химический состав фенольных соединений (фс) пяти образцов *Hypericum perforatum L.* (Зверобоя продырявленного): 4 образца мест с различной антропогенной нагрузкой г. Твери и 1 образец готовой аптечной формы ОАО «Красногорсклекарства».

С помощью качественных реакций было подтверждено наличие в составе зверобоя гидролизуемых и конденсированных дубильных веществ и флавоноидов. Для этого готовили водный экстракт из растительного сырья. Установление присутствия дубильных веществ определялось реакциями: с 1% раствора желатина, с железо-аммонийными квасцами. Конденсированные дубильные вещества - реакцией с бромной водой. Наличие флавоноидов подтверждалось цианидиновой пробой, борно-лимонной реакцией, реакцией с 10% раствором аммиака.

Для исследования качественных и количественных характеристик фс в образцах зверобоя использовался метод УФ спектроскопии. Суммарное содержание фс определяли методом Фолина – Чокальтеу по галловой кислоте при  $\lambda=750$  нм. Расчет по полученным результатам выявил наибольшую концентрацию фс не в аптечном образце, как ожидалось, а в образце зверобоя продырявленного, собранного в месте с минимальной антропогенной нагрузкой. Таким образом, методом УФ спектроскопии установлено, что содержание фс зверобоя варьирует в зависимости от воздействия антропогенных факторов, что проявляется в положении и количестве полос поглощения в УФ спектрах и суммарном содержании фс в экстрактах растений. Дополнительно был проведен качественный ИК спектральный анализ образцов растений по стандартной методике с бромидом калия. В ИК спектрах отмечены изменения в положении и интенсивности ряда характеристических полос:  $\sim 1740$  ( $\nu_{C=O}$ ),  $\sim 1614$  (Амид I),  $\sim 1515$   $\text{cm}^{-1}$  (Амид II). Данные результаты следует учитывать при сборе лекарственного сырья и позволяет глубже оценить степень загрязнения окружающей среды.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.1281 и при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.», ГК № 8754р /14008.*

Литература:

1. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. Учебное пособие для биол. специальностей ун-тов. М.: Высшая школа, 1974.
2. Duraees N., Bobos I., Ferreira E. Da Silva. Chemistry and FT-IR spectroscopic studies of plants from contaminated mining sites in the Iberian Pyrite Belt // Portugal Mineralogical Magazine. February 2008, Vol. 72(1). P. 405–409.

**Молекулярный докинг биомолекул и антирадикалов на биополимерах и реакции их сопряженного окисления по данным спектральных исследований**

*Соломонов Алексей Владимирович*

*аспирант*

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Иваново, Россия*

*E-mail: Deus-Lex@yandex.ru*

Линейные олигопирролы представляют широкий класс соединений с уникальным набором интересных физико-химических свойств, перспективных для применения практически во всех отраслях науки и производства. Возросший в последнее десятилетие интерес к билирубину - самому распространенному животному линейному тетрапирролу, ранее считавшемуся токсическим продуктом катаболизма гемоглобина, основному представителю желчных пигментов и его аналогам обусловлен, главным образом, его способностью к подавлению свободнорадикального окисления липидов клеточных мембран.

Одной из интересных особенностей желчных пигментов – способность к образованию макромолекулярных комплексов с белками. Сывороточные альбумины являются наиболее распространенными протеинами в плазме крови. Одна из наиболее важных биологических функций альбуминов – их способность к транспорту лекарств, эндогенных и экзогенных веществ, что может помочь в дизайне лекарственных препаратов - синтетических аналогов линейных олигопирролов.

Результаты проведенных исследований показывают, что связывание билирубина с альбумином приводит к снижению его антирадикальной активности и проявлению эффекта «белковой защиты». Показано также, что проявление антирадикальной активности такими веществами, как аскорбиновая кислота, гидрохинон и *мезо*-тетраakis(*n*-сульфофенил)порфин в реакциях сопряженного окисления с билирубином тесно взаимосвязано с образованием супрамолекулярных комплексов исследуемых соединений с белком. Причем установлено, что билирубин способен подавлять окисление витамина С. Таким образом, супрамолекулярные взаимодействия во многом определяют их антиоксидантную активность антирадикалов. Спектральные исследования позволили определить ход реакций окисления, определить ряд термодинамических и кинетических характеристик реакций взаимодействия антиоксидантов, биополимеров и окислителей. Спектрофлуориметрические исследования показывают, что флуоресценция белка тушится в присутствии биомолекул (оснований ДНК, витаминов, циклических тетрапирролов) в растворе. С использованием теорий статического и динамического тушения определен широкий спектр параметров взаимодействия. Анализ констант статического и динамического тушения энергий реакций взаимодействия и чисел сайтов связывания акцепторов на альбумине позволяет сказать о том, что связывание с активными центрами альбумина осуществляется за счет различных типов взаимодействий: гидрофобных, диполь-дипольных, электростатических, посредством Ван-дер-Ваальсовых сил, водородных связей и др. Образующиеся при этом комплексы являются непрочными, легко диссоциирующими: величина энергии связи не превышает 5-10 ккал/моль, что позволяет лигандам легко отщепляться и вступать во взаимодействие с высокоспецифическими рецепторами-мишенями.

Проведение теоретических расчетов позволяет выявить общую тенденцию в механизмах реакций окисления и взаимодействия с белками, а также спрогнозировать реакционную способность соединений. Представленные результаты устанавливают принципиальную возможность определения большого спектра физико-химических параметров для процессов связывания белков и низкомолекулярных соединений, а также для определения антиоксидантной активности билирубина и его аналогов для решения практических задач.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0617) в НИИ Макрогетероциклических соединений.*

*Автор выражает благодарность научным руководителям  
к.х.н., доц. Румянцеву Е.В. и д.х.н., проф. Антиной Е.В.*

**Определение функции некоторых консервативных генов *E. Coli***

**Сысоев В.О.**

студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

E-mail: [sisoev11@yandex.ru](mailto:sisoev11@yandex.ru)

В последние десять лет в связи с развитием технологий секвенирования ДНК стали доступны геномы многих организмов. Возникла проблема анализа новых последовательностей, в первую очередь, построение обоснованной аннотации генов. Выяснилось, что далеко не всем генам, предположительно кодирующим белки, можно отнести известную функцию: как правило, во вновь полученном бактериальном геноме число генов с неизвестной функцией составляет 30-40% от общего числа (Bork, 2000). Доля таких генов еще выше в бактериях со сложным жизненным циклом, в эукариотах и археях (Koonin E. V., 2004). Тот факт, что большинство генов с неохарактеризованной функцией являются консервативными, и лишь небольшое число свойственно только отдельному виду или группе (Y., 2001) (J., 2004), свидетельствует о том, что современные модели далеко не достоверно описывают даже такие хорошо изученные организмы как *E. coli*.

На основании ряда критериев Кунин и Гальперин (Koonin E. V., 2004) выбрали гены, экспериментальное изучение которых может привести к наиболее интересным результатам. В предложенном ими списке есть как незаменимые гены, так и те, без которых клетка способна выжить.

Для изучения последних штаммы с удаленными генами (штаммы из Кею-коллекции) трансформировали репортерными плазмидами. Эти плазмиды содержат два гена, кодирующие флуоресцентные белки RFP и CER и разделенные разными регуляторными последовательностями: промоторами, нетранслируемыми областями, разными сайтами связывания рибосомы и другими. По результатам анализа экспрессии репортерных белков нами было сделано предположение, что в штамме *ΔychF* скорость трансляции отличается от той, что характерна для дикого типа.

Степень ассоциации рибосомных субчастиц, выделенных из клеток штамма *ΔychF*, была оценена по связыванию с мРНК, меченой флуоресцентным красителем FAM, и радиоактивной инициаторной тРНК. При концентрации  $Mg^{+2}$  10 mM степень ассоциации рибосом составила 26-45% и незначительно отличается для рибосом, выделенных из мутанта и из дикого типа.

Для дальнейшего изучения функциональной роли белка *YchF*, а также белков *YbeB*, *YbgI* и *YjeF*, были созданы экспрессионные векторы на основе плазмиды pPAL7. Преимущество данной системы экспрессии в том, что белковый тэг после связывания с иммобилизованным на смоле субтилизином отщепляется при элюции. Первичная структура очищенного продукта очень близка к нативной – рекомбинантный белок отличается от природного лишь двумя N-концевыми аминокислотами.

### **Литература**

1. Bork, P., 2000. Powers and pitfalls in sequence analysis: the 70% hurdle. Volume 10, p. 398–400.
2. J., R. R., 2004. Identifying protein function - a call for community action. *PLoS Biol.*, Том 2, p. E42.
3. Koonin E. V., G. M. Y., 2004. 'Conserved hypothetical' proteins: prioritization of targets for experimental study. 32(18), pp. 5452-5463.
4. Y., G. M., 2001. Conserved 'hypothetical' proteins: new hints and new puzzles. *Comp. Funct. Genomics*, Том 2, pp. 14-18.

**Определение энантиомеров первичных аминокислот методом ВЭЖХ с предколоночной модификацией *o*-фталевым альдегидом и дипептидами на основе цистеина**

**Тажигулов Руслан Нурланович**

студент

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ruslan@chemist.com*

В настоящее время чистые энантиомеры находят все большее применение в фармацевтике, пищевой промышленности, агрохимии, поэтому разработка методов их получения и, наряду с этим, методы определения энантиомеров первичных аминокислот являются чрезвычайно важными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Одним из широко применяемых методов определения энантиомеров первичных аминокислот является метод обращенно-фазовой ВЭЖХ с предколоночной модификацией аминокислот *o*-фталевым альдегидом и хиральным тиолсодержащим соединением, и последующем разделении образующихся диастереомерных изоиндолов на ахиральной стационарной фазе с применением спектрофотометрического или флуориметрического детектирования. Исходно в качестве хирального реагента использовали монохиральные ацильные производные цистеина, а недавно для этой цели были предложены новые функционализированные хиральные тиолы [1, 2], характеризующиеся более высокими значениями коэффициентов селективности образующихся изоиндолов.

\*\*\*

В настоящей работе исследовалась возможность применения в качестве хиральных реагентов дипептидов на основе цистеина для определения энантиомеров первичных аминокислот методом ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией. В целом, новые SH-реагенты превосходят традиционно используемый *N*-ацетил-(*R*)-цистеин, однако разделение изоиндолов сильно зависит от структуры аминокислотного компонента, поэтому для их приемлемого разделения необходимо подбирать подходящий SH-реагент. Исследование кинетики дегградации изоиндолов показало, что этот процесс в условиях хроматографического анализа подчиняется кинетике реакции первого порядка. На примере модификации фенилглицина, фенилглицинола и  $\alpha$ -фенилэтиламина с *N*-(*S*)-манделил-(*R*)-цистеином и *N*-(*R*)-манделил-(*R*)-цистеином найдено, что температура термостатирования хроматографической колонки и ионная сила элюента оказывают весьма сильное влияние на разделение эписомеров, что может быть использовано при оптимизации условий эффективного энантиомерного анализа. Метод использовали для определения энантиомеров различных первичных аминокислот в пищевых продуктах, в ходе ферментативного расщепления рацематов, а также для характеристики энантиомерной чистоты полученных образцов энантиомеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-08-01243-а).

### **Литература**

1. Гуранда Д.Т., Шаповалова И.В., Шведас В.К. Новое *N*-ацильное производное (*S*)-цистеина для количественного определения энантиомеров аминокислот методом ВЭЖХ с предколоночной модификацией орто-фталевым альдегидом // Биоорг. химия. 2004. Т. 30. № 5. С. 1–7.
2. Chernobrovkina M.G., Shapovalova E.N., Guranda D.T., Kudryavtsev P.A., Švedas V.K., Shpigun O.A. Chiral high-performance liquid chromatography analysis of  $\alpha$ -amino acid mixtures using a novel SH reagent—*N-R*-mandelyl-*L*-cysteine and traditional enantiomeric thiols for precolumn derivatization // J. Chromatogr. A. 2007. № 1175. P. 89–95.

**Гидрогелевый биочип в аллергодиагностике: особенности мультиплексного анализа sIgE и sIgG<sub>4</sub> в формате микрочипа**

**Талибов В.О.<sup>1,2</sup>, Фейзханова Г.У.<sup>2,3</sup>**

Студент 4-го курса, аспирант 3 г.о.

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт Молекулярной Биологии им. В.А.Энгельгардта РАН, Москва

<sup>3</sup>Факультет молекулярной и биологической физики МФТИ(ГУ), Долгопрудный

E-mail: vladimir.talibov@gmail.com

Аллергия – патогенная реакция иммунной системы на вещество (аллерген), развивающаяся при его повторном воздействии на организм. В развитии аллергических реакций принимают участие иммуноглобулины класса E (IgE), а также классов G (IgG<sub>4</sub>) и M (IgM). Аллергия первого типа – иммуноглобулин E-опосредованная гиперчувствительность, которой подвержено 20-50% населения развитых стран.

Существуют *in vitro* методы аллергодиагностики, направленные на полуколичественное и количественное определение концентраций иммуноглобулинов E, специфических против определенных аллергенов (sIgE). Перспективным методом серологической диагностики аллергий является использование биологических микрочипов – массивов ячеек, содержащих различные иммобилизованные аллергены и позволяющих определять концентрации sIgE в ходе одного эксперимента с использованием минимального количества образца.

В лаборатории биологических микрочипов ИМБ РАН была предложена технология гидрогелевых биочипов, позволяющая проводить количественный мультиплексный анализ различных белков в сыворотке крови человека. Биочипы изготавливаются по технологии фотоиндуцируемой сополимеризации молекулярных зондов с гелеобразующими мономерами в ходе формирования гидрогелевых ячеек [1]. Использование трехмерной структуры геля повышает емкость, увеличивая возможное количество иммобилизуемого белка. При этом иммобилизованные соединения равномерно распределены по всему объему геля на достаточно удаленном расстоянии друг от друга (более 1000Å) даже при высокой концентрации иммобилизуемых зондов.

Анализ sIgE на биочипе проводили по следующей схеме: биочип, содержащий панель иммобилизованных аллергенов, инкубировали с образцом сыворотки крови объемом 60 мкл, после завершения инкубации биочип проявляли конъюгатом антивидовых антител с флуоресцентным красителем цианиновым-5 (anti-IgE-Cy5).

Нами было обнаружено явление конкуренции между sIgE и sIgG<sub>4</sub> за связывание с аллергенами, иммобилизованными в ячейках, и предложен метод пробоподготовки образца, позволяющий получать более достоверные результаты как при определении панели sIgE, так и при определении sIgG<sub>4</sub> в сыворотке крови пациента. Метод основан на удалении молекул IgG из сыворотки крови аффинной хроматографией перед проведением анализа на биочипе. В ходе экспериментов также были обнаружены аутоиммунные антитела, образующие комплексы с IgE, которые возможно тоже снижают уровень регистрируемых sIgE в большинстве *in vitro* методов.

В качестве альтернативного подхода для выявления иммуноглобулинов классов E и G нами был предложен метод одновременного определения как sIgE, так и sIgG<sub>4</sub>, основанный на использовании в рамках одного эксперимента на биочипе смеси конъюгатов проявляющих антител (anti-IgE и anti-IgG<sub>4</sub>) с двумя различными флуоресцентными красителями.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.512.11.2230 от 12 июля 2011 г.

**Синтез аналога 3'-конца пептидил-тРНК для изучения функционирования рибосомного туннеля**

***Терещенков Андрей Геннадьевич***

*Студент 5 курса*

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

*E-mail: tereshchenkov@list.ru*

В рамках создания ингибиторов биосинтеза белка с использованием компьютерного моделирования осуществлен дизайн и синтез аналога 3'-конца пептидил-тРНК, представляющего собой ковалентный конъюгат пептидо-нуклеиновой кислоты (PNA), дезоксиаденозина и «стоп»-пептида. Такого рода соединения представляют интерес как зонды для изучения функционирования рибосомы и как вещества, на основе которых могут быть созданы антибиотики нового поколения. PNA являются аналогами нуклеиновых кислот, в которых сахаро-фосфатный остов заменен на псевдопептидную цепь с присоединенными к ней нуклеиновыми основаниями. Следует отметить, что данные соединения образуют более прочные комплексы с РНК. Для связывания с Р-сайтом пептидил-трансферазного центра (ПТЦ) рибосомы был выбран конъюгат пептидо-нуклеиновой кислоты, содержащей 2 остатка цитозина (CaegCaeg), с 2'-дезоксиаденозином. С помощью компьютерного моделирования была показана возможность образования Уотсон-Криковских пар цитозиновых остатков PNA с нуклеотидами G2251 и G2252 23S рРНК, которые используются пептидил-тРНК при специфическом связывании с Р-сайтом ПТЦ. Дезоксиаденозин вводился для обеспечения возможности формирования необходимой конформации «стоп»-пептида Met-Arg-Leu, ковалентно связанного с 3'-концом дезоксирибозы. Данный пептид, будучи расположенным в рибосомном туннеле в составе пептидил-тРНК, в присутствии эритромицина вызывает остановку трансляции сигнального полипептида. Такого рода конъюгаты позволят выявить химическую природу специфических сайтов, локализованных в рибосомном туннеле и отвечающих за взаимодействие с аминокислотными остатками растущей полипептидной цепи.

Осуществлен синтез конъюгата Ac-Met-Arg-Leu-dA-Caeg-Caeg. Схема синтеза включала твердофазный синтез пептида Ac-Met-Arg-Leu-OH и PNA; модификацию 3'-гидроксила защищенного 2'-дезоксиаденозина полученным пептидом; присоединение защищенного по амино-группам производного PNA по 5'-гидроксильной группе 2'-дезоксиаденозина, деблокирование конъюгата. Очистку полученных соединений проводили с помощью колоночной хроматографии и ВЭЖХ, строение доказывали методами масс-спектрометрии, ЯМР и УФ-спектроскопии.



**Тест-система для высокопроизводительного скрининга  
ингибиторов  $\beta$ -полимеразы.**

**Фирсов Андрей Владимирович**

*Студент*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: qfirc@yandex.ru*

В настоящее время, пожалуй, важнейшей проблемой медицины является борьба с онкологическими заболеваниями. Потенциальной мишенью для антираковой терапии является фермент  $\beta$ -полимераза, играющий ключевую роль в процессах репарации поврежденной ДНК, и тем самым препятствуя действию ДНК-повреждающих препаратов [1]. В частности,  $\beta$ -полимераза способна репарировать повреждения ДНК, вызванные действием цисплатина.

На данный момент, существует несколько методов определения активности  $\beta$ -полимеразы. В основе каждого из них лежит достройка полимеразой цепочки ДНК. Существующие методы определения ее активности используют радиоактивную метку, или более дороги и трудоемки чем предложенный вариант, или позволяют тестировать преимущественно репарационные полимеразы[2,3,4]. Поскольку одним из критериев эффективности терапии является высокая специфичность ингибитора, желательной является возможность с ее помощью проверки ингибиторов  $\beta$ -полимеразы на наличие свойства ингибировать другие полимеразы.

Предложенный метод основан на классическом подходе с включением  $\beta$ -полимеразой меченных флуоресцеином нуклеотидов в ДНК. Одна из цепей ДНК модифицирована на конце биотином. Полученные продукты за счет биотина связываются с покрытым авидином микропланшетом и после промывки фосфатным буфером детектируются на флуориметре. В настоящий момент метод полуколичественный, работа над его оптимизацией продолжается. В ходе отладки тест-системы было обнаружено ингибирование активности  $\beta$ -полимеразы препаратом ТМРyР (основанного на ядре порфирина препарата, способного связываться с двойными и четверными цепями ДНК).

### **Литература**

1. Yvan Canitrot, Christophe Cazaux, Mathilde Fréchet, Khalil Bouayadi, Claire Lesca, Bernard Salles, Jean-Sébastien Hoffmann. Overexpression of DNA polymerase  $\beta$  in cell results in a mutator phenotype and a decreased sensitivity to anticancer drugs // Proc Natl Acad Sci U S A. 1998 October 13; 95(21): 12586–12590.
2. Kristine E. Yoder, Frederic D. Bushman. Repair of gaps in retroviral DNA integration intermediates // J. Virol. December 2000 vol. 74 no. 23 11191-11200
3. D.O. Lopes, C.G. Regis-da-Silva, A. Machado-Silva, A.M. Macedo, G.R. Franco, J.S. Hoffmann, C. Cazaux, S.D.J. Pena, S.M.R. Teixeira, C.R. Machado. Analysis of DNA polymerase activity *in vitro* using non-radioactive primer extension assay in an automated DNA sequencer // Genet. Mol. Res. 6 (2): 250-255 (2007)
4. <http://www.profoldin.com>, Catalog Number DPB100K.

**Выделение и изучение субстратной специфичности катепсин L-подобной пептидазы из личинок насекомого-вредителя *Tribolium castaneum***

**Шарикова Валерия Феликсовна**

студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: lerunehka\_lu@mail.ru

Жуки из семейства Tenebrionidae *Tenebrio molitor* и *Tribolium castaneum* являются вредителями запасов зерновых культур и продуктов их переработки. Главными пищевыми белками этих насекомых являются Gln- и Pro-богатые белки злаков проламины, которые также присутствуют в диете большинства людей. Ранее в нашей лаборатории было показано, что состав пищеварительного комплекса *T. molitor* существенно отличается от человеческого, т.к. начальные этапы переваривания белков у насекомого осуществляют цистеиновые пептидазы. Эти различия могут быть использованы в медицине для лечения аутоиммунного заболевания целиакии, которое диагностируется у 2% населения. Целиакия вызывается воспалительной реакцией на иммуногенные Gln- и Pro-богатые пептиды проламинов злаковых, не гидролизующиеся пищеварительными ферментами человека. Лекарств против этого заболевания в настоящее время нет.

Комплекс пищеварительных пептидаз насекомых семейства Tenebrionidae представляет собой сложную мультиферментную композицию, главными компонентами которой являются цистеиновые и сериновые пептидазы. В организме *T. molitor* цистеиновые пептидазы обеспечивают 67% общей протеолитической активности, в организме *T. castaneum* - 80%. Исследования по экспрессии пищеварительных пептидаз показали, что главный катепсин L занимает второе место по уровню экспрессии в кишечнике *T. molitor*, а в кишечнике *T. castaneum* является наиболее высоко экспрессируемой пептидазой.

Используя субстрат Glp-FQ-AMC (где Glp – пироглутамил, AMC – 7-амино-4-метилкумарид), мы выявили значительную постглутамингидролизующую активность в пищеварительном комплексе личинок *T. castaneum*. Фермент, обладающий этой активностью, был выделен и частично очищен с использованием гель-хроматографии на сефадексе G-75. Для анализа полученной фракции был использован метод нативного электрофореза в полиакриламидном геле в сочетании с постэлектрофоретическим тестированием активности в геле с использованием флуорогенного субстрата цистеиновых пептидаз Glp-FA-AMC. Зону активности фермента вырезали, содержащийся в ней белок подвергали триптическому гидролизу и анализировали масс-спектрометрическими методами. Изучена субстратная специфичность фермента с помощью серии хромогенных и флуорогенных пептидных субстратов цистеиновых пептидаз. Эффективность гидролиза хромогенных субстратов снижалась в ряду: Z-FR-pNA > Z-RR-pNA > Glp-VA-pNA ~ Glp-FA-pNA, (где Z – бензилоксикарбонил, pNA – *n*-нитроанилид), а в ряду флуорогенных субстратов изменялась следующим образом: Glp-FQ-AMC >> Glp-FA-AMC > Abz-LPYRQPQLPQ-EDDnp > Abz-QPQQPFQPQ-EDDnp, (Abz – *o*-аминобензойная кислота, EDDnp – этилендиамин 2,4 – динитрофенил).

Исследованный ферментный препарат предположительно может быть использован для лечения целиакии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-04-01562-а, 12-03-01057-а, 11-04-93964-ЮАР\_а).

**Исследование взаимного влияния обратной транскриптазы и интегразы вируса иммунодефицита человека первого типа**

**Шешукова Е.В., Королев С.П.**

*студент, кандидат химических наук*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ekaterina.sheshukova@gmail.com*

До сих пор актуальной проблемой остаётся проблема лечения или подавления развития вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1). Рассматриваются различные подходы к изучению конкретных механизмов репликации вируса, так как, только исходя из точного знания о процессе, можно разработать эффективные методы подавления вирусной инфекции.

Подавление репликации вируса разумно вести на ранних этапах его развития – обратной транскрипции и интеграции, которые осуществляются вирусными ферментами. Обратная транскриптаза (ОТ) осуществляет синтез ДНК копии геномной РНК вируса, а затем интегразы (ИН) встраивает эту ДНК в геном клетки-хозяина. Исходя из механизма репликации ретровирусов, их ОТ и ИН должны взаимодействовать между собой. Так, показано, что ИН стимулирует стадию обратной транскрипции в процессе репликации ВИЧ-1. Идентифицированы мутации некоторых аминокислотных остатков в ИН, которые в значительной мере подавляют процесс обратной транскрипции в инфицированных клетках. Однако полученные к настоящему времени данные о влиянии этих ферментов на каталитическую активность друг друга еще очень ограничены и противоречивы.

Основной целью нашей работы является выяснение механизма взаимодействия ИН и ОТ, и уточнение структурных элементов ИН, которые определяют ее действие на ОТ. Была произведена оптимизация условий для изучения взаимного влияния ОТ и ИН на каталитическую активность друг друга. Подобраны условия проведения ферментативных реакций, в которых оба фермента, ОТ и ИН, проявляют каталитическую активность, сравнимую с их активностью в стандартных для них условиях. Изучено влияние ИН на полимеразную и РНКазную активности ОТ. Установлено, что ИН при более чем 10-ти кратных количественных избытках по отношению к ОТ снижает РНКазную активность последней на 25 %, что по все видимости вызвано конкуренцией за связывание субстрата. Влияния ИН на полимеразную активность ОТ в подобранных нами условиях не обнаружено. Также исследовано влияние ОТ на каталитическую активность ИН и показано, что ОТ снижает эффективность 3'-процессинга, катализируемого ИН.

Мы также получили препараты ИН, содержащие мутации в С-концевом (K258A, W243E и V250E) и каталитическом (S130S) доменах ИН. По данным литературы, эти мутации подавляют обратную транскрипцию в инфицированных ВИЧ-1 клетках, однако их влияние на активность ИН ранее не изучалось. Мы охарактеризовали каталитическую активность полученных препаратов ИН и проверили их влияние на РНКазную и полимеразную активность ОТ. Также были получены препараты ИН, содержащие ранее неизученные мутации в С-концевом домене, и было исследовано, как влияют все введенные мутации на связывание ИН с ОТ.

Работа поддержана грантом РФФИ 11-04-01004.

**Методы на основе поверхностного плазмонного резонанса для описание кинетики взаимодействия ДНК-аптамеров с тромбином.**

***Юминова А.В.***

*Аспирант*

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

*Факультет Биоинженерии и Биоинформатики, Москва, Россия*

*E-mail: yumalina@yandex.ru*

Методом визуализации поверхностного плазмонного резонанса (SPRi) проведен сравнительный анализ аптамерных ингибиторов тромбина – производных G-квадруплексного ДНК-аптамера 15ТВА, которые были иммобилизованы на поверхности сенсорного чипа Plexera с помощью системы стрептавидин-биотин. Данные аптамеры отличались от 15ТВА как по структуре петель, так и наличием дополнительного структурного домена. Рассчитаны кинетические константы, описывающие взаимодействия каждого из аптамеров с тромбином. Исходя из полученных ранее данных SPR о кинетических константах взаимодействия ДНК-аптамеров с иммобилизованным тромбином можно утверждать, что выбор ДНК или белка для иммобилизации при изучении ДНК-белковых взаимодействий влияет на получаемое экспериментально значение кинетических констант.

Работа поддержана грантом Минобрнауки 16.512.11.2009

## **English Session**

### **Development of a New Approach for Total Content Determination of F-, Cl-, Br- and S-organic Pesticide Residues in Plant Oils**

*A. Golubeva*

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

[golubeva.aleksandra@gmail.com](mailto:golubeva.aleksandra@gmail.com)

Different pesticides are widely used for agricultural purposes all over the world. Application of them, of course, increases crop yields and helps satisfy the demands of consumers. However, many of them can accumulate in soil, and even agricultural products themselves. Moreover, such presence of pesticide residues in them could negatively affect human health. For instance, plant oils are contaminated by different pesticides. The determination of pesticide residues in plant oils has been traditionally carried out by GC or GC/MS. Standards of the analytes have to be used. These methods are time consuming and cannot be used for fast control of oils for all pesticides (targeted and non-targeted) content. That is why it is essential to reduce time and cost of analysis, especially when the history of pesticide application is not known.

General number of pesticides used today for different purposes is more than a thousand. Therefore, fast screening of plant oils for all (targeted and non-targeted) pesticides is extremely important. The most dangerous are F-, Cl-, Br-, P- and S-containing pesticides.

We have developed a new method for total content determination of such compounds in plant oils, based on liquid extraction from the oil sample, injection of concentrate extract into high temperature quartz reactor in oxygen flow, absorption of conversion products, and subsequent ion chromatography analysis of the formation of F-, Cl-, Br- and  $\text{SO}_4^{2-}$  anions, corresponding to determined elements.

A new approach to fast screening of oils for pesticides used in their production based on registration of respective elements (F, Cl, Br, S), and their content determination using developed method, is proposed.

The developed method may be used towards the fast screening of plant oil samples for the total content of respective pesticides and organization of reliable pollution control of plant oils.

**XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**  
**Intermediates of interaction copper chlorocomplexes with alkyl radicals: DFT prediction**

*Ekaterina M. Zubanova*

*Ph.D. student*

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

*E-mail: [kate\\_zub@mail.ru](mailto:kate_zub@mail.ru)*

The interaction of free alkyl radicals with copper (II) and copper (I) chlorocomplexes leads to formation of labile reactive copper-intermediates. It is well-known that free-organic radicals interact with copper (I) forming the copper (II)-complexes, supposedly containing the organic fragments in the coordination sphere of copper (II)-ion. Using the ESR and electronic spectroscopy was shown that such copper-organic compounds are also products of photoinduced transformations of quaternary ammonium tetrachlorocuprates in low-temperature matrices at 77 K. By comparing the g-tensor main values of this product with those calculated within the framework of DFT method of a number of model compounds it was found out that this complex includes two chlorine atoms and the alkyl fragment of quaternary ammonium. Quantum-chemical calculations based on the method of natural bonding orbitals (NBO) confirm the formation of  $\sigma$ -bond Cu (II) - C ( $sp^3$ ) in organocuprates(II).

The reaction of copper (II) compounds with free organic radicals often leads to the reduction of copper (II) to copper (I). Also there are some references of formation of the copper(III)-organic compounds in those systems. These complexes are well-known as intermediates in reactions of Gilman cuprates. In the present work we studied a number of model Cu (III) complexes  $CuCH_3Cl_n^{2-n}$  ( $n=0-4$ ), containing methyl fragment and chlorine atoms basing on unrestricted density functional theory. The charges and occupancies of orbitals were studied with NBO approach. The electronic configuration of copper atom in these complexes is close to  $d^{10}$ , which corresponds to Cu (I) configuration. The analysis of natural bonding orbitals shows the formation of  $\sigma$ -Cu-C bond in all studied complexes.

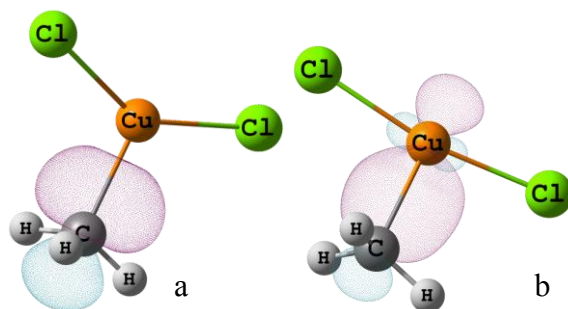


Fig. 1. The natural bond orbitals of Cu-C bond in  $Cu^{II}CH_3Cl_2^-$  (a) and  $Cu^{III}CH_3Cl_2$  (b) complexes.

## References

1. E. N. Golubeva, O. I. Gromov, G. M. Zhidomirov, *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, 115, 8147.
2. S. Mori, E. Nakamura, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1534

The work was supported by RFBR (grant 10-03-00603-a).

**XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**  
**Reactions of excess electrons with carbonyl compounds in low-temperature matrices**

Elizaveta V. Saenko

*PhD Student*

*Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

[saenko@rad.chem.msu.ru](mailto:saenko@rad.chem.msu.ru)

Aliphatic carbonyl compounds are widely used as electron scavengers in radiation chemistry. In addition, aliphatic carbonyl fragments are responsible for trapping excess electrons by biomolecules, which, in turn, can have important applications for radiobiology. However, many of aliphatic carbonyl compounds are known to have nearly zero or even negative electron affinity (EA). In order to get better understanding of this fact we have studied scavenging excess electrons by symmetrical and non-symmetrical bifunctional carbonyl molecules and stabilization of the corresponding radical anions (RA) in glassy matrices of different polarity at 77 K.

Excess electrons were generated by X-ray irradiation of dilute solutions of diacetyl, diacetonyl or amidoesters (AE) in glassy matrices of methylcyclohexane (MCH) and diethyl ether. The stabilization of radical anions was monitored by EPR and optical spectroscopy. Irradiation of neat glassy matrices resulted in formation of trapped electrons characterized by narrow singlet signal in the EPR spectra.

In the case of diacetyl (EA  $\approx$  0.7 eV), the septet signal was observed in all studied matrices, while the signal of trapped electrons was suppressed dramatically. The septet signal with hyperfine coupling of 0.56 mT was attributed to diacetyl RA, in agreement with calculation data.

In the case of diacetonyl (EA < 0) there was no evidence for formation of the corresponding RA in a non-polar MCH matrix. However, turning to a slightly polar diethyl ether matrix resulted in stabilization of diacetonyl RA. The latter species was characterized by a multiplet EPR signal with hyperfine splitting of 0.7 mT and optical absorption band with  $\lambda_{\max} = 620$  nm. Quantum-chemical calculations at the MP2 level have demonstrated that bare diacetonyl RA has nearly zero vertical detachment energy (VDE). Meanwhile, the computed VDE value significantly increases for clusters containing RA and 4 – 6 molecules of ether. Thus, the matrix interactions play an important role in stabilization of carbonyl RA.

Amidoesters AE-n have two different carbonyl groups separated by a methylene bridge (n – the number of methylene groups). According to preliminary calculations, only AE-0 has positive EA. As revealed in experiment, the RA of AE-0 is trapped both in low-polar diethyl ether and in polar neat AE-0, yielding a broad singlet signal in the EPR spectrum.

In contrast, higher AE-n (n = 1, 2, 3) have no gas-phase EA, and stabilization of the corresponding RA did not occur in a low-polar matrix of diethyl ether. However, in the case of neat AE-n, we have observed doublet signals in EPR spectrum attributed to RA with an excess electron presumably located on the ester group.

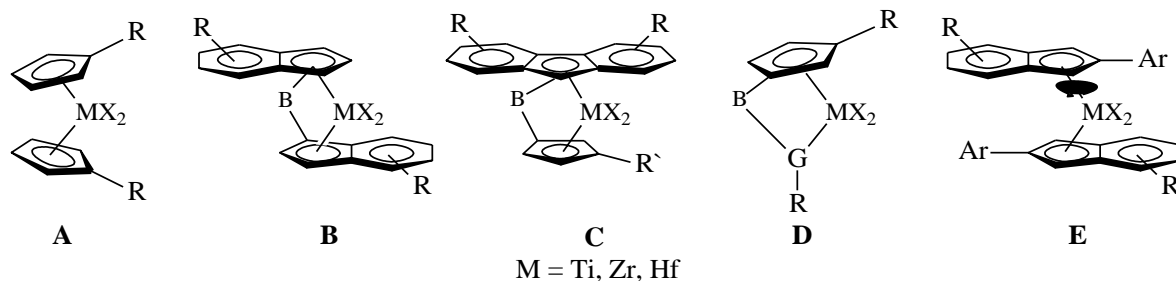
In summary, stabilization of RA of carbonyl compounds with positive EA occurs in low-temperature matrices, independent of their polarity. However, the intermolecular interactions are crucial for the stabilization of RA produced from molecules with negative EA.

Synthesis of group 4 metallocenes containing indacene fragments

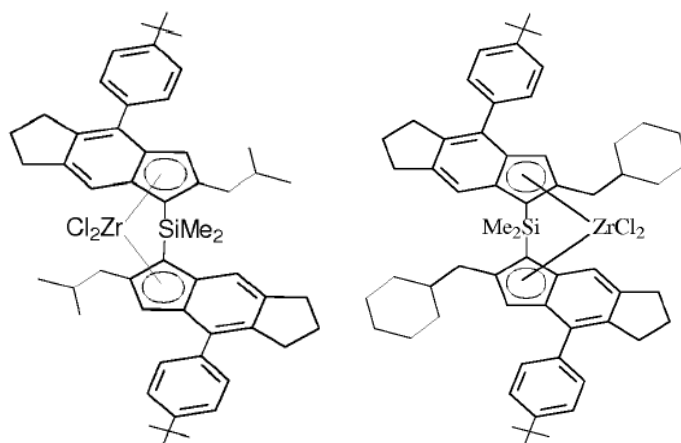
Илья Борисов

M.V.Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia  
aghal@yandex.ru

Metallocene catalysts have been used to manufacture polymers for many years. Countless academic and patent publications describe the use of these catalysts in olefin polymerization. Nowadays metallocenes are used in industry and different types of polyethylene and especially polypropylene are produced using cyclopentadienyl based or related catalytic systems with different substitution patterns. The most widely used types of metallocenes for olefin polymerization are given below:



All these compounds are used in special conditions and should meet several structural requirements to provide a formation of high quality polymers. What concerns bis-indenyl *ansa*-metallocenes (Type B), first synthesized and described by Britzinger in 1982, the presence of an aliphatic substituent in the second position and a substituted phenyl ring in the fourth position of indene fragments is desirable [1]. Several years ago it was shown that aromatic and non-aromatic rings attached to the indenyl fragments can improve the catalytic properties of a resulting metallocene [2]. The idea of our work was to synthesize metallocenes based on indacene fragments with different second position substituents to test its catalytic activity:



**References**

1. W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter. The First Example of an Ethylene-Selective Soluble Ziegler Catalyst of the Zirconocene Class. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1989**, 28(11), 1511.
2. W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus. The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts. // *Organometallics* **1994**, 13, 954.



*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**Temperature dependence of the integrated collision-induced absorption intensity  
of the N<sub>2</sub> fundamental in H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>**

**Buryak I.A.,<sup>1</sup> Lokshtanov S.E.,<sup>2</sup> Vigasin A.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Chemistry department, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*  
*ibyriak@yandex.ru*

Water and nitrogen are among gaseous constituents of primary importance for the Earth's atmosphere. Weak intermolecular interactions between water and nitrogen molecules give rise to induction of slight dipole moment in a dipoleless diatomic. Infrared collision-induced absorption (CIA) in the region of N<sub>2</sub> fundamental arises since induced dipole varies as a function of interatomic N-N separation. The N<sub>2</sub> fundamental band falls within 4 μm atmospheric window of relative transparency. Accurate measurements of the H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> binary absorption in this region were carried out recently by Baranov et al. [1] at four temperatures that made possible the derivation of the CIA integrated intensity T-dependence [2]. Present work aims at *ab initio* simulation of the N<sub>2</sub> fundamental CIA intensity temperature dependence.

The knowledge of accurate potential energy and induced dipole moment surfaces (PES and IDS, respectively) is required for CIA calculation [3]. We have calculated these surfaces at CCSD(T) level of theory using aug-cc-pV(D,T)Z basis sets. Conventional BSSE correction technique was adopted to improve PES and IDS which were then subject to extrapolation to CBS-limit. The quality of obtained PES was tested by virtue of the second cross virial coefficient calculations, which showed good agreement among experimental and calculated data. Also for the calculated integrated CIA intensities the deviations between calculated and experimental values were found to lie within experimental error bars. Our *ab initio* PES was employed further to evaluate some ensemble averaged characteristics of the system, such as averaged rotational constant of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pairs or averaged N<sub>2</sub> fundamental vibrational frequency shift.

## References

1. Baranov Yu.I., Lafferty, W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K. // *J. Quantitative Spectrosc. and Radiative Transfer* 2011, 112(8), p. 1304-1313.
2. Baranov Yu.I., Buryak I.A., Lokshtanov S.E., Lukyanchenko V.A., Vigasin A.A. H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> collision-induced absorption band intensity in the region of the N<sub>2</sub> fundamental: *Ab initio* investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data. // *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 2012 (in press).
3. Lokshtanov S.E., Bussery-Honvault B., Vigasin A.A. Extensive *ab initio* study of the integrated IR intensity in the N<sub>2</sub> fundamental collision-induced band // *Molecular Phys.*, 2008, 106, p.1227.

**Acknowledgment:** The work was supported by RFBR-CNRS Grant 10-05-93105 (GDRI “SAMIA”)

Synthesis and investigation of crown-containing polyheterocyclic derivatives.

Glazova Yulia

Postgraduate student

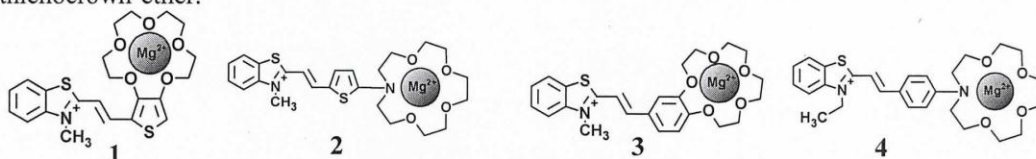
Moscow State University named after M.V.Lomonosov,

department of chemistry, Moscow, Russia

E-mail: glazik.chudo@gmail.com

The synthesis of benzothiazoly-containing colorants with fragments of [3,4-b]thieno- (1,2) and benzo-15-crown-5- ether (3,4) was performed in this research (scheme 1). Complexation properties were investigated on the example of coordination with magnesium perchlorate. The presence of colorant fragments in complexon's molecule makes it possible to conduct the research of complexation process with spectrophotometric titration method, and also  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and mass-spectrometry methods.

The aim of my work was figuring out how to change the stability of complexes with cations of magnesium and the value of the observed optical response in the transition from benzo- to thienocrown-ether.



The result of this investigation demonstrates that complexation of ligands **1&3** leads to the big hypsochromic shift. Ligands **2&4** show the bigger shift, but smaller values of stability constant.

The composition of complexes was confirmed by mass-spectrometry.

Calculations were made for explanation of decrease of complexation ability of ligand **2** as compared with **4** quantum-chemical. These calculations demonstrate the alternation of bond lengths in compound **4** and their averaging in compound **2**.

The comparison of  $^1\text{H}$  NMR data indicates a lower density of positive charge on benzothiazolic fragment in **2** versus **4**.

A comparison of NMR spectra of compounds **1&3** shows no significant difference between proton signals of benzothiazolic part.

$^1\text{H}$  NMR data of ligands **1&3** and their complexes with magnesium perchlorate correspond to the proposed scheme of complexation and indicate the formation of sufficiently stable complexes.

Decrease of complexation ability of colorant **1** as compared with **3** is explained by the conjugation of crown-etheric and thiophene fragment. It leads to significant reduction of electron-donor properties of oxygen atoms of crown-ether.

The interaction between metal cation and heteroatoms of crown-ether fragment leads to neutralization of electron-donor function of oxygen or nitrogen atoms in compounds. As a result, the affinity of crown ether for magnesium cation in thiophene derivative is significantly lower than that in benzocrown-ether derivative.

Decrease of complexation ability of colorant **2** as compared with **4** is because quinoid and unquinoid structures make approximately equal contribution to the electronic structure of compound and positive charge is focused on nitrogen atom of aza-crown-ether fragment. This is because positive charging magnesium cation can't locate inside the cavity of crown-ether. Compound **5** demonstrates the electronic structure that is typical for cationic colorant with localization of positive charge on nitrogen-atom of heterocyclic part.

This work was supported by RFBR (grant 09-03-00550) and with using the equipment of the center of collective use of MSU.

**XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия**  
**Determination of gallium in biological fluids using inductively coupled plasma mass spectrometry**

**Ossipov K.**

*Division of Analytical Chemistry, Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University*

[ossipovk@yandex.ru](mailto:ossipovk@yandex.ru)

Platinum-containing chemotherapeutic agents used in modern medicine often cause undesirable side effects. Moreover, some types of cancer cells are resistant to platinum medication. The above-mentioned leads to thorough research and development of novel metal-based drugs. One of the most significant advantages of gallium pharmaceuticals like KP46 – tris(8-quinolinolato)gallium(III) – is the possibility of oral administration that excludes long course of painful intravenous injections. Taking the latter fact into consideration the importance of knowing the concentration of gallium 1) in the juice of small intestine where the drug dissolves and then absorbs into the bloodstream, 2) in blood (or serum), the so-called biologically active concentration, and 3) in urine to estimate the rate and efficiency of drug excretion – becomes evident. Since the background level of gallium in human biological fluids is low (0.02 - 0.03  $\mu\text{g L}^{-1}$  in urine and less than 0.2  $\mu\text{g L}^{-1}$  in blood) only inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with its greatly enhanced sensitivity allows to determine the concentration of metal without preconcentration.

The purpose of this work is to develop a routine method for the determination of gallium in a model solution of the small intestine secretion, serum and urine by ICP-MS and to study the factors that limit the sensitivity of such determination.

The method for the determination of gallium in human biological fluids by ICP-MS was developed. Simple dilution (50-fold for intestinal juice and urine and 10-fold for serum) with 1%  $\text{HNO}_3$  was applied. The LODs calculated using the  $3\sigma$  criterion were 32  $\text{ng L}^{-1}$  for the model solution of intestinal juice, 50  $\text{ng L}^{-1}$  for serum and 60  $\text{ng L}^{-1}$  for urine. The accuracy of the method was established by adding a known amount of the drug substance to biological fluids. The recoveries ranged from 95 to 103%. The relative standard deviation of the determination did not exceed 0.03 - 0.04.

It was also shown that the background signal of gallium measured with the use of the quadrupole mass spectrometer was formed not only by the background content of metal but by the interferences with the relations of  $m/z$  close to 69 and 71 a.u. The multiply charged and polyatomic ions responsible for background signal formation were revealed with the help of a high resolution mass spectrometer. It was established that 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  of  $^{138}\text{Ba}$  caused the appearance of the  $^{69}\text{Ga}$  signal, corresponding to the concentration of about 9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The polyatomic complex  $^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}$  was discovered to be the main source of the  $^{71}\text{Ga}$  background signal. Furthermore, the background content of gallium in biological fluids was estimated to be 5 - 7  $\text{ng L}^{-1}$ .

Thus the developed method allows to investigate the stability of gallium-based drugs in biological fluids, their metabolism and excretion.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**The influence of complexation on rheological properties of mixtures of polyacrylic acid  
with polycations at aqueous solutions**

*I. A. Sulaeva, E. A. Litmanovich*

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

*sulaeva.irina@gmail.com*

The properties of dilute solutions of different pairs of polyelectrolites are investigated in great detail. However, the properties and processes of formation of semidilute polyelectrolites solutions are studied in a small range. Recently it was found that polyacrylic acid in a highly acidic media forms soluble thermosensitive complexes with different polycations by ion-dipole interactions. The aim of this work was to study the influence of complexation on rheological properties and structure of semidilute solutions of polyacrylic acid (PAA) with different polycations: polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) and poly-1,2-dimethyl-5-vinylpyridine methylsulfate (PDMVPMS). The experiments were made with the presence of 0,1M HCl to suppress the dissociation of PAA.

At first the crossover concentration was measured by the capillary viscosimetry to determine the border between dilute and semidilute solutions. It was demonstrated that crossover concentration is equal 3-5% for all compositions of mixtures. Therefore the experiments were made at the 8% concentration.

As it was shown by the rotation viscosimetry the process of complexing led to the significant strengthening of the structure: the viscosity of complex solutions increased greatly compared to the viscosity of individual polymers. Thus it was pointed out that the structure of these semidilute solutions of mixtures of PAA with polycations is the three-dimensional net formed both the sites linking and the ion-dipole interactions between the components. Also the dependence of the net strength on the mixture composition was determined. It was demonstrated that the maximum viscosity value is equal to the maximum number of links between the polymer components, which is achieved when the composition of mixtures is 0,4.

The activation entropy and enthalpy of the viscous flow was calculated from the temperature relation of the viscosity. The dependence of activation entropy and enthalpy has maximum. This maximum corresponds to the strongest solution structure and equal to the maximum of viscosity value. It is important to note that stable structure was preserved under high temperatures ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ), when dilute solutions of complexes were dissociating.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**Chemical Derivatization of Nucleosides  
for Gas Chromatography-Mass Spectrometry**

*O. Razvazhnaya*

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department  
razvazhnaya@gmail.com*

Nucleosides are the basic building blocks of nucleic acids: ribonucleic acid and deoxyribonucleic acid. Therefore, determination of nucleosides is very important in different fields of biochemical research and medicine. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) plays a major role in the confirmation and assignment of structure to nucleosides. Before GC analysis, these compounds must first be converted to volatile derivatives with suitable chromatographic properties.

N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) is common derivatization reagent used in the GC-MS analysis of nucleosides. However, derivatization with BSTFA can lead to a mixture of trimethylsilyl (TMS) derivatives which complicates the determination of nucleosides. Some TMS derivatives show unsatisfactory chromatographic properties.

We have used other chemical derivatization techniques in an attempt to solve these problems and find an optimum derivatization method. Nucleosides contain hydroxyl and amine groups. The low hydrolytic stability of N-silyl derivatives allows the selective acylation of amine groups in the presence of hydroxyl groups. Nucleosides first were silylated with BSTFA. Then compounds were reacted with N-Methyl-bis(trifluoroacetamide) (MBTFA), exchanging the TMS group on the amino function with a trifluoroacetyl (TFA) group. Using two step derivatization O-TMS-N-TFA derivatives were obtained. Derivatization procedure for nucleosides using MBTFA was investigated. The structures of the derivatives were confirmed by interpreting their mass spectra. Solvent was replaced with a more volatile one to prevent column degradation, increase column lifetime.

The obtained results can be used for identification of various nucleosides in biological sample, combined with appropriate sample pretreatment.

*XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов» - секция Химия*  
**IMPURITIES ANALYSIS IN NANODIAMONDS**

*D.S. Volkov*

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*  
dmsvolkov@gmail.com

Unique properties of new allotropic forms of carbon, such as fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds) find various applications in several branches of science and technology. They are used in the formation of composites, electronic instruments, and catalysts. In this paper, we deal with nanodiamonds (ND) as a very promising nanocarbon material for medicine. The area of biomedical applications of ND is broad. They can be used as fluorescent agents in clinical diagnostics, as transporting agents of medicines to cells, as enterosorbents, diagnostic sensors and can be used in cellular surgery, anticancer therapy and many other areas [1]. However, many ND properties (aggregate size, surface groups, optical and colloidal properties, impurities etc.) depend on the production technology. The development of analytical techniques is the first and very important step to make ND properties traceable and to improve the production technology. In particular, for medicine purposes, it is very important to exactly know impurity composition because some chemical elements may be dangerous even in small quantities, especially when they exist in nano-species. Impurities in ND have various nature, including metal oxide microparticles, carbides, silicon dioxide, insoluble salts as well as adsorbed cations and anions [2]. According to the existing data, the issue of quantitative analysis of ND impurities was not sufficiently investigated.

We developed a technique for quantitative multi-element analysis of ND impurities. It includes ND combustion at a high temperature, acidic digestion of the residues, and solution analysis with ICP-MS. Commercially available NDs from manufacturers from Russia, Belarus, Japan, and Germany were analysed. We obtained that the most of analysed NDs contain a relatively high amounts of Fe, Na, Si (>1000 ppm); Cu, B, Ni, Al (>100 ppm), and Pb, Zn, K, Mn, B, Cr, Mg, Mo, Sn, W, Ba, Sb, Co, Sr in low but significant amount. Moreover, we the measured generalised indicator property—the ash mass after combustion—and found that all incombustible impurities comprise 1–3% of the total ND mass.

In commercially available «deeply purified» ND sample we detected much less impurities of Cu, Ni, Al and slightly lower amounts of Fe, while other elements were almost at the same average level as in not so thoroughly purified ND species. This means that the purification process is possible, but needs improvement. We have found out that NDs from different manufacturers contain very different impurities and it changes from a lot to a lot even for a single product type. We believed that due to huge surface area and large amounts of ionogenic surface groups, ND can absorb metal cations from the technological water, which is used in the production process. Therefore, this water is necessary to be purified and analysed before use. On the other hand, ND purity needs to be monitored and additional purification might be made if necessary.

Towards this aim, we are developing simple single-element techniques for quantitative photometric analysis for most metals, and procedures for Fe and Cu in ND have been already developed. They are based on photometric reactions of these metals with organic reagents. Techniques can be easily used in industrial laboratories.

#### **References**

1. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Ed. *Ho D.*, New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010, 304 p.
2. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications, Ed. *Shenderova O.A., Gruen D.M.*, Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing, 2006, 624 p.