



ИОХ РАН



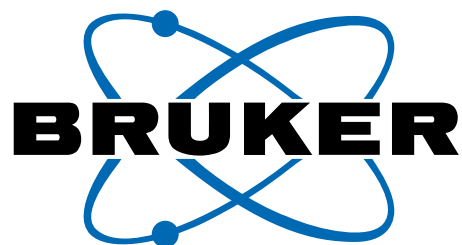
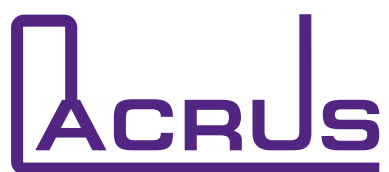
Российский  
научный  
фонд



# СБОРНИК ТЕЗИСОВ

20-24 НОЯБРЯ 2016

## СПОНСОРЫ



---

---

## **Программный комитет:**

- Акад. Алфимов М.В. (ЦФ РАН, Москва)  
Член-корр. РАН Анаников В.П. (ИОХ РАН, Москва)  
Блинов А.Н. (РНФ, Москва)  
Член-корр. РАН Бухтияров В.И. (ИК СО РАН, Новосибирск)  
Проф. Бучаченко А.А. (Сколтех, Москва)  
Член-корр. РАН Джемилев У.М. (УНЦ РАН, Уфа)  
Акад. Еременко И.Л. (ИОНХ РАН, Москва)  
Член-корр. РАН Кукушкин В.Ю. (СПбГУ, С.Петербург)  
Акад. Музафаров А.М. (ИНЭОС РАН, Москва)  
Член-корр. РАН Ремпель А.А. (УрФУ, Екатеринбург)  
Симачев Ю.В. (РНФ, Москва)  
Акад. Синяшин О.Г. (КНЦ РАН, Казань)  
Акад. Хохлов А.Р. (МГУ, Москва)  
Член-корр. РАН Черкасов В.К. (ИМХ РАН, Н.Новгород)

---

---

## **Организационный комитет:**


- Акад. Егоров М.П. (ИОХ РАН, Москва)  
Проф. Алтунина Л.К. (ИХН СО РАН, Томск)  
Проф. Вацадзе С.З. (МГУ, Москва)  
Член-корр. РАН Громов С.П. (ЦФ РАН, Москва)  
Проф. Карасик А.А. (ИОФХ КНЦ РАН, Казань)  
Проф. Кривдин Л.Б. (ИХ СО РАН, Иркутск)  
Член-корр. РАН Лихолобов В.А. (ИППУ СО РАН, Омск)  
Михалева М.Н. (РНФ, Москва)  
Член-корр. РАН Пономаренко С.А. (ИСПМ РАН, Москва)  
Сергеев Д.В. (РНФ, Москва)  
Член-корр. РАН Терентьев А.О. (ИОХ РАН, Москва)  
Проф. Туник С.П. (СПбГУ, С.Петербург)  
Д.х.н. Чернышев В.М. (НПИ, Новочеркасск)

---

---

## **Локальный организационный комитет:**

- Д.х.н. Верещагин А.Н.  
Проф. Дильман А.Д.  
Проф. Злотин С.Г.  
К.х.н. Родыгин К.С.  
Проф. Сахаров А.М.  
Проф. Стахеев А.Ю.  
К.х.н. Сухоруков А.Ю.  
К.х.н. Турова О.В.



# **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## Органические и гибридные молекулярные системы для критических технологий в интересах национальной безопасности и устойчивого развития

*Егоров М.П., Анаников В.П., Злотин С.Г., Генинг М.Л., Кучеров, А.В., Сахаров А.М.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: mpe@ioc.ac.ru

Органические и гибридные молекулярные системы находят применение в фармацевтике, нефтехимии, медицине, энергетике, оборонной промышленности и других областях, составляющих основу национальной безопасности страны. Нами осуществлен направленный дизайн широкого круга таких систем различного уровня молекулярной сложности – от сравнительно «простых» органических молекул до комплексных биоорганических и органо-неорганических гибридных систем. Исследования структурированы в рамках четырех взаимодополняющих друг друга направлений [1]:

1. «Сtereo- и энантиоселективный синтез новых азот-кислородных систем – доноров оксида азота и полупродуктов для получения нейромедиаторов и ингибиторов ферментов»;
2. «Биоорганические молекулярные системы для решения приоритетных задач медицины, а также биологического и экологического мониторинга»;
3. «Новые органо-неорганические гибридные молекулярные системы и высокоорганизованные материалы для применения в катализе, охране окружающей среды, энергетике»;
4. «Исследование сложных молекулярных систем и механизмов химических реакций с помощью комплекса современных физико-химических методов»

По каждому из направлений получены уникальные научные результаты [2]. Так, впервые синтезировано считавшееся ранее гипотетическим азот-кислородное соединение [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксид (ТТТО), обладающее рекордными энергетическими характеристиками. Осуществлен синтез новых перспективных доноров оксида азота, в ряду метилен-бис-(1-окси-1-триазен-2-оксидов) и полициклических производных фуросана, декорированных другими гетероциклами. Реализованы энантиоселективные каталитические синтезы тетрагидрохинолинов – компонентов алкалоидов и ингибиторов синтеза холестерина, на основе домино-реакций нитроолефинов в суб- и сверхкритических флюидах (CO<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>). Разработанные методы открывают путь к новым высокоэнергетическим материалам и активным ингредиентам социально значимых лекарств.

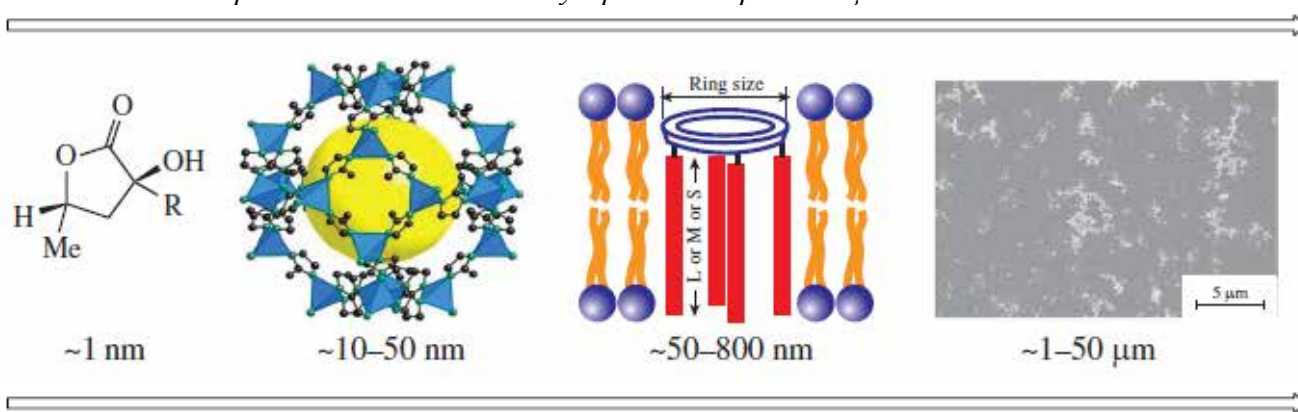
Разработаны эффективные методы стерео- и регионаправленного синтеза спейсерированных форм сложных гомо- и гетеросахаридов, структурно родственных фрагментам антигенных полисахаридов клеточной стенки бактериальных и микопатогенов. На их основе получены биомолекулярные и гибридные системы трёх типов, имеющие значительный практический потенциал, в том числе: (а) олигодентатные конъюгаты, в которых несколько копий биолигандов ковалентно связаны с конформационно подвижными, гидрофильными матрицами на основе циклических олигосахаридов и полимеров; (б) супрамолекулярные гибридные структуры; (в) гибридные молекулярные системы, в которых различные гликолиганды иммобилизованы на твёрдой поверхности с образованием углеводных рядов (от англ. GlycoArrays), имеющих широкое применение для биоинформатики и лабораторной биодиагностики. Получены искусственные ионные каналы и регуляторы процессов коагуляции крови, тромбообразования, воспаления. Изучены механизмы взаимодействия раковых и здоровых клеток. Разработаны макромолекулярные углевод-белковые конъюгаты, прототипы вакцин, показавшие высокую активность в качестве индукторов специфического иммунного ответа. Выявлены защитный и антибактериальный эффекты соответствующих иммуноглобулинов. Для проведения биохимических исследований пространственной организации и конформационной динамики биомолекулярных систем, а также

анализа топологии их связывания биорецепторами, создан специальный биохимический модуль.

Осуществлен синтез мезопористых носителей, катализаторов и адсорбентов на основе гибридных материалов и металл-органических каркасных структур, в том числе с нанесенными наночастицами металлов. Полученные материалы изучены с использованием комплекса физико-химических методов. Выявлено влияние СВЧ-активации на получение каркасных структур, обнаружены их уникальные свойства, которые можно использовать для хранения газов, разделения газовых смесей, повышения активности катализаторов в реакциях гидрирования, гидроаминирования, парциального окисления и других.

Ключевым моментом явилось наличие в программе направления, связанного с использованием самых современных физико-химических методов исследования строения (в том числе, пространственного) органических, элементоорганических, неорганических соединений и молекулярных и гибридных систем практически любой сложности (Рис.1).

**Рис. 1.** От прямого синтеза к молекулярной саморганализации и аддитивным технологиям



*Увеличение размера и сложности*

Эффективность и высокий научный уровень исследования подтверждаются количественными индикаторами. К концу второго года выполнения проекта в базе данных Web of Science индексированы 109 статей, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах. Импакт-факторы некоторых из них достигают 14. Количество цитирований, приходящихся на одну статью, превышает 3. Более 50 статей принято в печать.

Важнейшим результатом выполнения проекта явилось проведение инфраструктурных преобразований в Институте, включающие совершенствование системы непрерывного образования «лицей-колледж-аспирантура-докторантура» с дополнением её отсутствовавшим этапом «постдокторантуры» и созданием новой учебной кафедры, а также создание новых исследовательских комплексов для обеспечения работ по каждому из направлений проекта и их горизонтальной интеграции. Это позволит в ближайшем будущем в значительной степени решить проблему закрепления в институте выпускников ВУЗов и аспирантуры, а также дополнительно привлечь к этой работе большее число студентов и аспирантов, то есть создать основу для существенного омоложения Института.

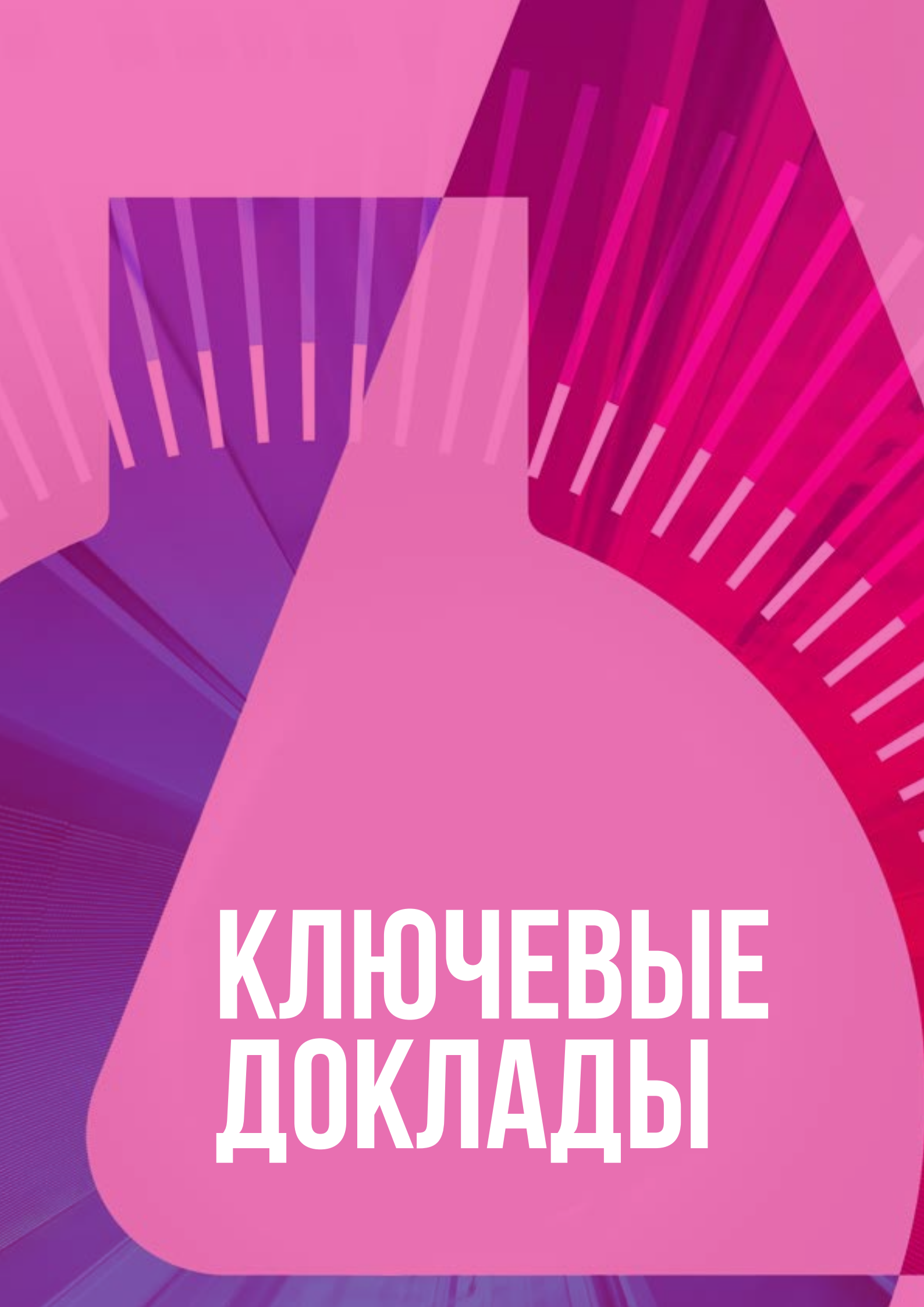
Полученные результаты являются важным шагом на пути к созданию на базе ИОХ РАН не имеющего сегодня аналогов в мире Междисциплинарного центра по изучению органических и гибридных молекулярных систем.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.

Ключевые публикации по гранту

[1] Ananikov V.P., Khokhlova E.A., Egorov M.P., Sakharov A.M., Zlotin S.G., Kucherov A.V., Kustov L.M., Gening M.L., Nifantiev N.E., Mendeleev Commun., 2015, 25, 75 (doi:10.1016/j.mencom.2015.03.001).

[2] Ananikov V.P., Galkin K.I., Egorov M.P., Sakharov A.M., Zlotin S.G., Redina E.A., Isaeva V.I., Kustov L.M., Gening M.L., Nifantiev N.E., Mendeleev Commun., 2016, 26, 365 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.001).



# КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

## Современные тенденции развития катализа в органической химии

Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, г. Москва, 119991; эл. почта: beletskia@org.chem.msu.ru

В докладе будет уделено внимание основным направлениям развития современного катализа в органической химии и обрисованы основные достижения, связанные, в первую очередь, с разнообразными энантиоселективными органокаталитическими процессами, применением гетерогенных иммобилизованных катализаторов и каталитических наночастиц.

Получены иммобилизованные на полимере Меррифилда комплексы  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot \text{RBox}$ , которые были исследованы в различных реакциях Фриделя-Крафтса индола с активированными алкенами и кетонами. В реакции индола с диэтил бензилиденмалонатом энантиоселективность процесса достигает 93%. Исследование по рециклизации иммобилизованного катализатора показало, что химический выход остается практически неизменным, при этом энантиоселективность не уменьшается даже в пятом цикле. В реакциях замещенных индолов с бензилиденмалонатами, также несущими дополнительные заместители, в большинстве случаев продукты были получены с высокими химическими выходами и хорошей оптической чистотой (наибольший химический выход 99%, наилучшая энантиоселективность 97% ee). Данный иммобилизованный катализатор был исследован также в реакции 5-замещенных индолов с другим акцептором Михаэля - метил (E)-2-оксо-4-фенил-3-бутеноатом, при этом реакции обеспечили меньшие химические выходы и худшую энантиоселективность, чем указанные выше: максимальный химический выход составил 94%, наилучшая энантиоселективность – 67%. Вместе с тем, иммобилизованный катализатор способствовал лучшему химическому выходу продукта, чем его гомогенный аналог, который к тому же практически не обеспечил энантиомерного избытка.

Полученный органокатализатор – производное пролинола, иммобилизованного на полистироле. Данный гетерогенный катализатор был изучен в двух реакциях:  $\alpha$ -аминирования насыщенных альдегидов и в реакции Михаэля коричневого альдегида с дибензилмалонатом. Его каталитическую активность в реакции  $\alpha$ -аминирования исследовали на примере общедоступных алифатических альдегидов, а образующиеся в ходе реакций  $\alpha$ -гидразоальдегиды *in situ* восстанавливали боргидридом натрия до соответствующих  $\alpha$ -гидразоспиртов. При использовании дибензилазодикарбоксилата оптическая чистота  $\alpha$ -гидразоспиртов превысила 99% ee. Продемонстрирована возможность использования гетерогенного катализатора в 3 циклах без заметного падения энантиоселективности присоединения.

Исследование каталитической активности указанного иммобилизованного катализатора в реакциях, протекающих по механизму иминиевой активации, проводили на реакции присоединения малонатов к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным альдегидам. Наилучшие химические выходы (до 83%) и энантиоселективность (до 92% ee) достигаются при проведении реакции с дибензилмалонатом в дихлорметане при комнатной температуре в присутствии 20-100 мол% трифлата кальция, при этом максимальная энантиоселективность достигла 99%.

Синтезирован модельный лиганд – производное  $\text{RuBox}$ , содержащий 1,2,3-триазольный цикл, изучено влияние последнего на активность и селективность катализатора. В модельной реакции присоединения фенилацетилена к бензилиденанилину, катализируемой  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}$  в присутствии данного лиганда, химический выход целевого продукта составил 90%, а его оптическая чистота – 96% ee. С целью получения растворимых иммобилизованных катализаторов для проведения данной реакции в гомогенных условиях осуществлена иммобилизация указанного  $\text{RuBox}$ -лиганда на полиэтиленгликоль ПЭГ-5000. В оптимизированных условиях максимальная конверсия составила 47%, а энантиомерный избыток - 92%. Понизить вязкость и увеличить конверсию до 93% удалось при проведении реакции при 50°C.



В области катализа наночастицами палладия доказано, что пинцерные системы без фосфиновых лигандов не являются катализаторами реакций кросс-сочетания, а выступают в качестве “резервуара” для генерации палладиевых наночастиц, которые, реагируя с арилгалогенидом, оказываются в растворе и осуществляют реакцию. В условиях медленного образования PdNPs (slow release) реакция (Heck, Suzuki) осуществляется с количественным выходом, как для арилиодидов, так и для арилбромидов. Таким образом, доказано присутствие и участие в стадии окислительного присоединения гетерогенных PdNPs, что не исключает дальнейшего перехода в раствор ArPdX, и осуществления обычного каталитического цикла с гомогенным характером. Показано, что координационные пинцерные комплексы, в отличие от комплексов с ковалентной связью C-Pd, обладают значительно большей реакционной способностью (меньший индукционный период, связанный с восстановлением в PdNPs), но и продолжительность их жизни значительно меньше.

Впервые получены прямые доказательства гомогенного характера реакции Suzuki, катализируемой PdNPs. Наночастицы палладия, полученные в результате вакуумного испарения металлического палладия на подложку из поливинилового спирта, после удаления подложки оказались эффективными в реакциях иодбензола и пара-иоданизола, но плохо катализировали реакцию п-иодтолуола и были совершенно неактивны в реакциях с арилбромидами (даже активированными). Однако совместное проведение реакции п-иоданизола с арилбромидом или пара-иодтолуолом позволило количественно осуществить обе реакции. Аналогичное явление наблюдалось при использовании PdNPs, полученных в многостенных углеродных нанотрубках. В этом случае не реагирующие с PhB(OH)<sub>2</sub> арилбромиды оказывались реакционноспособными в присутствии пара-иоданизола и, более того, иногда выход продукта с их участием превышал выход продукта p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ph. Все эти явления были нами объяснены с точки зрения гетерогенного характера первой стадии – окислительного присоединения ArX к PdNPs, и гомогенного характера остальных стадий, что является прямым доказательством “leaching”.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00186.**

Публикации по гранту

- [1] I. P. Beletskaya, A. D. Averin. *Current Organocatalysis*, 2016, 3 (1), 60–83. (DOI: 10.2174/2213337202666150505230013).
- [2] A. A. Guryev, M. V. Anokhin, A. D. Averin, I. P. Beletskaya. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 410–411. (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.002)
- [3] A. S. Sigeev, A. S. Peregodov, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya. *Adv. Synth. Catal.*, 2015, 357, 417–429. (DOI: 10.1002/adsc.201400562)
- [4] A. N. Kashin, O. G. Ganina, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya. *ChemCatChem*, 2015, 7, 2113–2121. (DOI: 10.1002/cctc.201500329)
- [5] G. N. Bondarenko, I. P. Beletskaya. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 443–445. (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.015)

## Создание фундаментальных основ альтернативных методов синтеза основных классов кремнийорганических соединений в жидких неорганических средах при повышенном давлении

*Музафаров А.М.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: aziz@ineos.ac.ru

Будущее силиконов в значительной степени будет зависеть от уровня экологичности их производства. Мы предлагаем три основных концепции стратегии развития производства силиконов. Первая – это формирование научного подхода по замещению хлорсиланов алкоксисиланами в качестве основного сырья для получения силиконов. Вторая – разработка методик превращения алкоксисиланов в силиконы различных типов на основании принципов «зеленой» химии: снижение энергозатрат, количества используемых органических растворителей и количества побочных продуктов. И третья – это сосредоточение на получении силиконов с заданными характеристиками методом регулирования структуры силиконов.

Метод «зеленой» химии подразумевает процесс превращения алкоксисиланов воде или угольной кислоте, которые используются в качестве среды и реагента одновременно. В обоих случаях – это гетерогенные реакции, требующие повышенного давления и температуры, но преимуществом является более легкая обработка реакционной смеси после завершения процесса. В отличие от гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, которая проходит преимущественно по механизму гетерофункциональной конденсации, гидролиз при описанных выше условиях в основном идет по механизму гомофункциональной конденсации. Регулировать селективность процесса в сторону образования циклических, линейных или разветвленных продуктов возможно изменением соотношения реагентов и/или условиями проведения реакции [1].

Было показано, что угольная кислота при повышенных давлении и температуре является эффективным реагентом для получения силиконов из алкоксисиланов. Варьированием сочетания давления и температуры возможно контролировать соотношение линейных и циклических продуктов реакции [2, 3].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 14-23-00231.**

Публикации по гранту:

[1] M. Temnikov, A. Zhiltsov, V. Kotov, I. Krylova, M. Egorov, A. Muzafarov, *Silicon*, 2015, 7(2), 69 (DOI 10.1007/s12633-014-9236-9)

[2] A. Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko, N. Perov, N. Demchenko, A. Muzafarov, *Silicon*, 2015, 7(2), 95 (DOI 10.1007/s12633-014-9233-z)

[3] A.A. Kalinina, I.V. Elmanovich, M.N. Temnikov, M.A. Pigaleva, A.S. Zhiltsov, M.O. Gallyamov, A.M. Muzafarov, *RSC Adv.*, 2015, 5, 5664 (DOI: 10.1039/c4ra13619e)

## Нестехиометрия в наночастицах соединений переходных металлов

*Ремпель А.А., Гусев А.И., Валеева А.А., Курлов А.С., Садовников С.И., Ремпель С.В.*

Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, д. 91, г. Екатеринбург, 620990;  
эл. почта: rempel@ihim.uran.ru

Научная проблема, на решение которой направлен проект РНФ, заключается в установлении влияния размера наночастиц соединений на их стехиометрию. Актуальность обнаружения такого размерного эффекта обусловлена тем, что стехиометрия существенно влияет на функциональные свойства наночастиц.

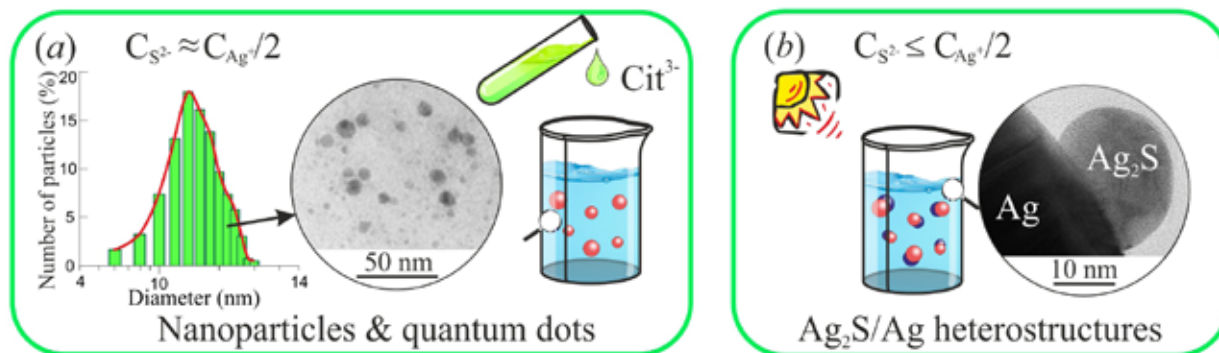
В лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН, которую поддержал фонд РНФ, развиваются методы синтеза наночастиц нестехиометрических соединений. Получение наночастиц соединений переходных металлов осуществляется в лаборатории как физическими методами сверху-вниз, основанными на высокоэнергетической фрагментации микрокристаллических соединений, так и химическими методами снизу-вверх, основанными на золь-гель технологии с последующей термообработкой в окислительных и восстановительных атмосферах. Уже в первые два года выполнения проекта развиваемые методы обеспечили направленный синтез нестехиометрических наночастиц с размерами от 10 до 80 нм с различной стехиометрией.

Для аттестации наночастиц по стехиометрии, размеру, форме, и для изучения их свойств использованы химический анализ, спектроскопия индуктивно-связанной плазмы, дифференциальная термогравиметрия, гелиевая пикнометрия, термический анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская и нейтронная дифракция, дополненные моделированием по Нельсону-Райли, Дебаю, Шерреру и Вильямсону-Холлу, динамическое рассеяние света, сопряженное с измерениями дзета-потенциала, лазерная дифракция, адсорбционный анализ удельной поверхности порошков наночастиц, электрон-позитронная аннигиляция, оптическое поглощение, диффузное отражение света, люминесценция, магнитная восприимчивость, измерения каталитической активности под видимым светом, компьютерное моделирование наночастиц с использованием квантово-химических расчетов.

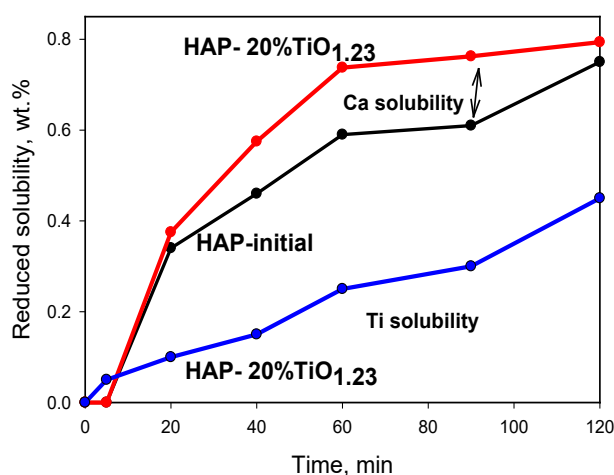
В докладе представлены результаты, полученные коллективом проекта по синтезу следующих наночастиц нестехиометрических соединений: монооксида титана [1], карбида ванадия [2] и стехиометрического соединения: сульфида серебра [3-5] (рис. 1), а также композиционного материала на их основе: гидроксипатит-монооксид титана [6] (рис.2), детальному определению их стехиометрии, атомно-вакансионной структуры и функциональных физико-химических свойств.

Результаты проведенных экспериментальных и теоретических исследований показывают, что стехиометрия наночастиц существенно отличается от стехиометрии крупно-кристаллических аналогов, что имеет определяющее значение для прочностных, магнитных, люминесцентных, каталитических и биологических свойств наноматериалов. Обнаруженные размерные эффекты позволяют сделать вывод о том, что нестехиометрические соединения являются перспективными для разработки твердых и прочных материалов, фотокаталитически активных материалов и материалов, пригодных для широкого использования в медицине.

Результаты опубликованы в 27 статьях в международных и российских журналах. Один из патентов [5] был включен РОСПАТЕНТОМ в список «100 лучших изобретений России». Представлены устные, в том числе приглашенные, доклады на международных и российских конференциях.



**Рис. 1.** Схема синтеза различных видов наноструктурированного сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  и гетеронаноструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ : (a) наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; (b) гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ .



**Рис. 2.** Кинетика растворения композиционного материала  $\text{HAP-20\%TiO}_{1.23}$  на основе наногидроксиапатита и нано-монооксида титана в изотоническом растворе: Ca (красная линия), Ti (синяя линия). Для сравнения представлено растворение исходного чистого гидроксиапатита  $\text{HAP-initial}$ : Ca (черная линия).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00025.

Публикации по гранту

- [1] Valeeva A.A., Nazarova S.Z., Rempel A.A. Size effect on magnetic susceptibility of titanium monoxide nanocrystals, *Physica Status Solidi B*, 2016, 253, 392 (doi: 10.1002/pssb.201552529)
- [2] Kurlov A.S., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Rempel A.A. Nanocrystalline ordered vanadium carbide: Superlattice and nanostructure, *Superlattices and Microstructures*, 2016, 90, 148 (doi: 10.1016/j.spmi.2015.12.006)
- [3] Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 12466 (doi: 10.1039/C5CP00650C).
- [4] Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. An in Situ High-Temperature Scanning Electron Microscopy Study of Acanthite – Argentite Phase Transformation in Nanocrystalline Silver Sulfide Powder, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 20495 (doi: 10.1039/C5CP02499D).
- [5] Садовников С.И., Ремпель А.А. Патент № 2572421 "Способ получения нанокристаллического порошка сульфида серебра", *Бюлл. изобрет.*, 2016, № 1, С.1-4.
- [6] Ремпель С.В., Богданова Е.А., Валеева А.А., Шретнер Х., Сабирзянов Н.А., Ремпель А.А. Микротвердость и фазовый состав наноконпозитов  $\text{TiO}_2/\text{гидроксиапатит}$ , синтезированных в условиях низкотемпературного отжига, *Неорганические материалы*, 2016, 52, 523 (doi: 10.1134/S0020168516050137).

## Создание научных основ бездиоксиновых процессов дехлорирования высококипящих хлорорганических соединений и хлорполимеров

*Лихолобов В.А.<sup>1</sup>, Кряжев Ю.Г.<sup>1</sup>, Локтева Е.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54; эл. почта: val@ihcr.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Хлорсодержащие органические соединения, включая полимеры, широко применяются в промышленности, строительстве и в быту. Накопленные к настоящему времени запасы смесей высококипящих хлорорганических соединений, а также растущие объемы вышедших из эксплуатации пластмасс нуждаются в экологически безопасной утилизации. Хлорированные углеводороды являются основным загрязнителем грунтовых вод. Острота проблемы связана с тем, что все хлорсодержащие органические соединения являются ксенобиотиками, а неквалифицированное сжигание их отходов неизбежно приводит к образованию диоксиноподобных соединений, которые являются сильнейшими токсикантами и относятся к группе наиболее опасных экологических ядов.

Настоящая работа посвящена разработке таких методов утилизации хлорорганических соединений, которые будут удовлетворять следующим основным условиям: получение востребованного сырья для промышленности при переработке отходов; предотвращение образования из отходов более опасных загрязнителей, например, диоксиновых соединений. В качестве перспективных подходов рассматривались восстановительные каталитические превращения, пиролиз в присутствии добавок, препятствующих выделению летучих хлорорганических соединений в газовую фазу, а в случае хлорполимеров – процессы дегидрохлорирования макромолекул, приводящие к образованию обогащенных углеродом структур, которые могут быть использованы для получения углеродных материалов, не содержащих хлора.

Для решения поставленных задач на базе двух коллективов, имеющих необходимые научные заделы и кадровый потенциал (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН и МГУ имени М. В. Ломоносова), организована совместная Лаборатория зеленой химии. В результате трехлетнего цикла исследований в этой лаборатории получены следующие основные результаты:

- разработаны научные основы каталитического гидродехлорирования полихлорированных органических соединений, предложены механизмы каталитического действия и разработаны оптимизированные катализаторы, способы синтеза которых лучше соответствуют принципам зеленой химии по сравнению с традиционно используемыми для получения катализаторов схожего состава;

- показана возможность применения углеводородов, полученных в результате гидродехлорирования, в качестве растворителей в процессе утилизации новых партий отходов;

- предложены сорбенты для проведения пиролиза поливинилхлорида (ПВХ), обеспечивающие отсутствие хлорсодержащих летучих соединений в газообразных продуктах пиролиза;

- разработаны методы дегидрохлорирования ПВХ и других карбоцепных хлорполимеров с целью синтеза реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, образующих углеродные материалы в мягких температурных условиях, при которых исключается выделение диоксиноподобных соединений;

- на основе развитого подхода к переработке хлорполимеров в углеродные материалы предложены способы получения углеродных адсорбентов, перспективных для решения задач охраны окружающей среды, в частности, для очистки сточных и грунтовых вод от хлорорганических соединений;

- показаны возможности включения не содержащих хлора пористых углеродных материалов, полученных при переработке хлорполимеров, в состав каталитических систем, подходящих для эффективной переработки хлорсодержащих отходов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-33-00018.**

Публикации по гранту

- [1] Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likholobov V.A. *Catalysis Commun.*, 2016, 77, 37 (doi:10.1016/j.catcom.2016.01.013)
- [2] Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. *J. Catal.*, 2016, accepted for publication.
- [3] Tkachenko I.S., Tkachenko S.N., Lokteva E.S., Likholobov V.A. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. 2016, 38(4), 302 (doi: 10.1080/01919512.2016.1141671)
- [4] Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. *Кинетика и катализ*, 2015, 56(6), 753 (doi: 10.7868/S0453881115060106)
- [5] Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Дроздов В.А., Локтева Е.С., Лихолобов В.А. *Известия АН. Сер. хим.*, 2015, 12, 2919.
- [6] Lokteva E.S., Golubina E.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. Chapter 21. Disposal of chlorine-containing wastes. P.559-584. In "Chemistry beyond chlorine". Tundo, P., He, L.-N., Lokteva, E., Mota, C. (Eds.). Springer. 2016. 608 p., ISBN 978-3-319-30073-3 (<http://www.springer.com/gp/book/9783319300719>)
- [7] Tarasova N., Lokteva E., Lunin V. Chapter 12. Green Chemistry Education in Russia. pp.213-247. In "Worldwide trends in green chemistry education". 2015. V. Zuin, L. Mammino, eds. Royal Society of Chemistry (United Kingdom), 329 p. ISBN 978-1-84973-949-8 (doi: 10.1039/9781782621942)
- [8] Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. С. Солодовниченко, Т. И. Гуляева, Ю.Г.Кряжев, В. А. Лихолобов. *Кинетика и катализ*, 2016, 57(2), 223 (doi: 10.7868/S0453881116020064)
- [9] Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Kryazhev Yu.G., Likholobov V.A. *Procedia Engineering*, 2016, 152, 747 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.684>)
- [10] Ю.Г. Кряжев, Е.С. Запелалова, О.Н. Семенова, К.И. Маслаков, В.С.Солодовниченко, М.В. Тренихин, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов. *Российские нанотехнологии*, 2016, 11(7–8), 35.

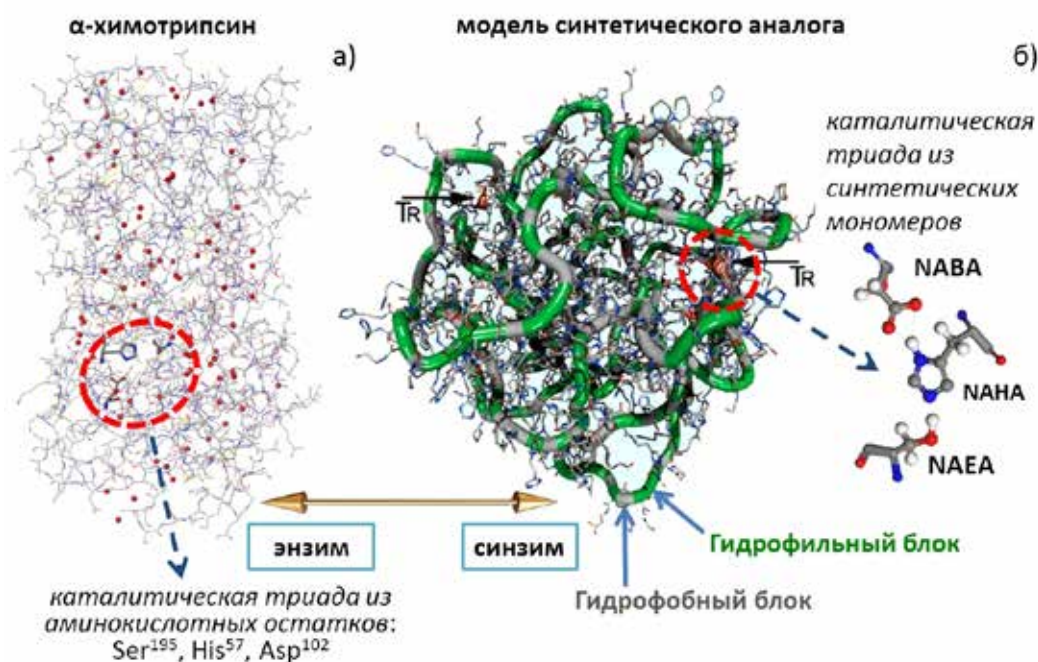
## Биомиметический дизайн ферментоподобных наноструктурированных катализаторов на полимерной основе

*Хохлов А.Р., Комаров П.В., Халатур П.Г., Барабанова А.И., Лозинский В.И., Гринберг В.Я.*

Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Вавилова 28, г. Москва, 119991;  
эл. почта: khokhlov@polly.phys.msu.ru

В отличие от обычных неорганических катализаторов, биокатализаторы, в частности ферменты, обладают уникальной специфичностью, действуют в “мягких” условиях и часто демонстрируют существенно более высокую скорость катализа. Однако их широкое применение ограничено из-за неустойчивости при повышенных ( $> 60^{\circ}\text{C}$ ) температурах и в присутствии органических растворителей. Поэтому усилия исследователей направлены на создание синтетических аналогов ферментов, которые были бы способны работать в более жестких условиях, пусть и не со столь высокой активностью. Особенно актуальными могут быть “биоинспирированные” нанокатализаторы специально настроенные на химические превращения веществ небиологической природы (например, для нейтрализации отравляющих веществ или последствий техногенных аварий).

Предложенный нами биомиметический подход объединяет теоретические и экспериментальные методы и нацелен на создание синтетических аналогов ферментов, таких как сериновые гидролазы ( $\alpha$ -химотрипсин, Рис. 1а) и гем-содержащие белки, полностью состоящих из небиологических строительных блоков.



**Рис. 1.** а) Схематическое представление  $\alpha$ -химотрипсина и б) полноатомная модель синтетического аналога. На рисунке выделены - каталитические триады в природном белке (красным пунктиром) и в синзиме (черные стрелки и красный пунктир). Расшифровка аббревиатур: NABA - N-акрилоил- $\beta$ -аланин, NANA - N-акрилоил-гистамин, NAEA - N-акрилоил-моноэтаноламин.

В рамках настоящего проекта решены следующие задачи:

1) с помощью разработанных нами методов конформационно-зависимого дизайна сополимерных последовательностей предсказаны на атомистическом уровне структуры синтетических макромолекул, которые способны имитировать главные функциональные особенности природных

белков-ферментов, а именно, их способность самопроизвольно сворачиваться в устойчивые неагрегирующие в растворе глобулы с каталитически активными центрами [1-5] (Рис. 1б);

2) разработаны новые методики синтеза таких сополимеров [4-7];

3) получены экспериментальные данные, характеризующие каталитическую активность полученных сополимеров [4-7], и

4) экспериментальные обоснования развитых теоретических подходов [8-10].

Результатом решения задач проекта стало создание нового типа ферментоподобных наноструктурированных катализаторов на полимерной основе.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00544.**

Публикации по гранту

[1] Komarov P. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Dokl. Phys. Chem., 2015, 464, 222 (doi:10.1134/S0012501615090092).

[2] Gavrillov A. A., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Polym. Sci., Ser. A, 2016, 58, 471 (doi: 10.1134/S0965545X16030081).

[3] Komarov P. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Soft Matter, 2016, 12, 689 (doi: 10.1039/C5SM02428E).

[4] Komarov P. V., Zaborina O. E., Klimova T. P., Lozinsky V. I., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Chem. Phys. Lett., 2016, 661, 219 (doi:10.1016/j.cplett.2016.09.009).

[5] Baburkin P. O., Komarov P. V., Barabanova A. I., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Dokl. Phys. Chem., 2016, 470, 129 (doi: 10.1134/S0012501616090025).

[6] Barabanova A. I., Blagodatskikh I. V., Vyshivannaya O. V., Klimova T. P., Grinberg N. V., Burova T. V., Muranov A. V., Lozinskii V. I., Grinberg V. Y., Peregudov A. S., Khokhlov A. R., Dokl. Chem., 2015, 465, 253 (doi: 10.1134/S0012500815110014).

[7] Lozinsky V. I., Zaborina O. E., Klimova T. P., Babushkina T. A., Kovaleva A. S., Boltukhina E. V., Chernyshev V. P., Burova T. V., Grinberg N. V., Grinberg V. Y., Khokhlov A. R. Polym. Sci., Ser. B, 2016, 58, 27 (doi: 10.1134/S156009041601005X).

[8] Grinberg V. Y., Burova T. V., Grinberg N. V., Dubovik A. S., Plashchina I. G., Laptinskaya T. V., Xiong Y., Yao P., Khokhlov A. R., Macromol. Chem. Phys., 2015, 216, 2344 (doi:10.1002/macp.201500253).

[9] Grinberg V. Y., Burova T. V., Grinberg N. V., Dubovik A. S., Papkov V. S., Khokhlov A. R., Polymer, 2015, 73, 86 (doi:10.1016/j.polymer.2015.07.032).

[10] Grinberg V. Y., Burova T. V., Grinberg N. V., Dubovik A. S., Khokhlov A. R. Polymer, 2016, (doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.052)



## Наработка методов синтеза новых фторхинолоновых антибиотиков и других производных азинового ряда в качестве перспективных антибактериальных и противотуберкулезных средств

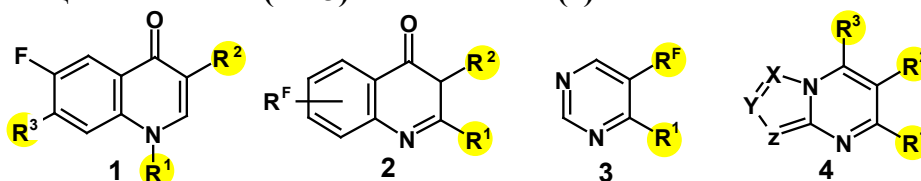
*Чарушин В.Н., Русинов Г.Л., Носова Э.В., Мочульская Н.Н., Вербицкий Е.В., Баскакова С.А.*

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
Ковалевской, 22 / Академическая, 20, г. Екатеринбург, 620990; эл. почта: charushin@ios.uran.ru

Проект направлен на решение проблемы направленного конструирования и создания сложных гетероциклических соединений с заданными параметрами, ответственными за селективное взаимодействие с биологическими мишенями – потенциальных субстратов для инновационных лекарственных препаратов с противотуберкулезной активностью.

Актуальность задачи обусловлена ограниченным арсеналом противотуберкулезных средств и развитием множественной лекарственной устойчивости возбудителя (МЛУ), при которой микобактерии туберкулеза устойчивы как минимум к двум основным противотуберкулезным препаратам – Изониазиду и Рифампицину.

Синтетическая работа велась в двух направлениях – синтез замещенных фторхинолонов (**1**) и их аналогов – замещенных азинов (**2** и **3**) и азолоазинов (**4**).



За отчетный период разработаны эффективные методы синтеза новых производных фторхинолонов путем введения фрагментов природных соединений – кумаринов через построение С-С связи. Предложены методы синтеза и функционализации аза-аналогов фторхинолонов – хиназолинонов, – на основе производных антралиловых кислот. Разработаны методы введения цианометильного фрагмента в бензоядро би- и трициклических фторхинолонов по реакции нуклеофильного замещения фтора на остатки эфиров циануксусной кислоты и последующего кислотного гидролиза полученных интермедиатов. Взаимодействием цианометильных производных би- и трициклических фторхинолонов с ароматическими гидроксиальдегидами получена серия новых 2*H*-хромен-2-он-замещенных би- и трициклических фторхинолонов. Синтезированы новые 2-циклоалкилимино-1,3-бензотиазин-4-оны с различной степенью фторирования бензольного кольца на основе фторсодержащих бензоилизотиоцианатов. Ряд синтезированных соединений представляют собой аналоги современных противотуберкулезных средств – ингибиторов декапренилфосфорил-бета-D-рибоза-2-эпимеразы (DprE1).

Сочетанием реакций Сузуки и нуклеофильного замещения ароматического атома водорода ( $S_N^H$ ) синтезированы С(4) и (или) С(5) моно(тиенил) и ди(тиенил) замещенные пиримидины, активные в отношении штаммов микобактерий *H<sub>37</sub>Rv*, *avium*, *terrae*, а также устойчивых к изониазиду и рифампицину [1]. Найдены методы синтеза новых производных триазоло[1,5-*b*]-, триазоло[4,3-*b*]- и имидазо[1,2-*b*]тетразинов, ингибиторов протеинкиназ *Mycobacterium tuberculosis*, в том числе в результате разработки способов модификации азолотетразиновых систем в реакциях с различными нуклеофилами. Осуществлен синтез новых ингибиторов DHFR, замещенных дигидропиримидинов, азолодигидропиримидинов и их подандов на основе замещенных ацетоацетанилидов, ацетоацетамидов. Установлено, что введение дибензо-краун-эфирного транспортного фрагмента в 6,7-дигидроазоло[1,5-*a*]пиримидины способствует увеличению их туберкулостатической активности на порядок. Впервые продемонстрирована различная туберкулостатическая активность энантиомеров замещенных 1,6-дигидропирозинов и 4,7-дигидротриазоло[1,5-*a*]пиримидинов.

Для 12 наиболее активных соединений исследована острая токсичность на лабораторных

мышцах. Для трех соединений, имеющих острую токсичность более 600 мг/кг исследован терапевтический эффект при лечении морских свинок, зараженных туберкулезом. По результатам проведенного исследования выявлены два лидерных соединения (одно из класса замещенных фторхинолонов, второе из класса триазолодигидропиримидинов), которые были рекомендованы для проведения предклинических исследований.

## Основные результаты исследований противотуберкулезной активности

Исследована туберкулостатическая активность в опытах <i>in vitro</i>	Имеют минимальную ингибирующую концентрацию 6.2–3.1 мкг/мл	Имеют минимальную ингибирующую концентрацию 1.5–0.7 мкг/мл	Показали значительный терапевтический эффект при лечении морских свинок
<b>140 соединений</b>	<b>45 соединений</b>	<b>12 соединений</b>	<b>2 соединения-лидера</b>

Продолжение исследований по проекту будет идти по следующим направлениям:

- синтез новых производных фторхинолонов, замещенных азинов и азолазинов, в том числе аналогов соединений-лидеров;
- разработка методов получения энантиомерно чистых туберкулостатиков;
- изучение туберкулостатической активности новых соединений в опытах *in vitro* и *in vivo*, выявление соединений-лидеров;
- патентование наиболее перспективных групп соединений;
- проведение фармакологических и предклинических исследований соединений-лидеров, представляющих интерес для практической медицины.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00077.**

Публикации по гранту

- [1] Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., Kravchenko M.A., Skornyakov S.N., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., European Journal Medicinal Chemistry, 2015, 97, 225. (doi:10.1016/j.ejmech.2015.05.007).
- [2] Lipunova G.N., Nosova E.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 175, 84. (doi:10.1016/j.jfluchem.2015.03.011).
- [3] Филатова Е.С., Федорова О.В., Титова Ю.А., Слепухин П.А., Кравченко М.А., Скорняков С.Н., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н., Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, 5, 1360. (doi:10.1007/s10593-015-1723-4)
- [4] Verbitskiy E.V., Baskakova S.A., Kravchenko M.A., Skornyakov S.N., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2016, 24 (16), 3771. (doi:10.1016/j.bmc.2016.06.020).
- [5] Verbitskiy E.V., Baskakova S.A., Rasputin N.A., Gerasimova N.A., Amineva P.G., Evstigneeva N.P., Zil'berberg N.V., Kungurov N.V., Kravchenko M.A., Skornyakov S.N., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., ARKIVOC, 2016, v, 268. (doi: 10.3998/ark.5550190.p009.731).
- [6] Kravchenko M.A., Verbitskiy E.V., Skornyakov S.N., Slepukhin P.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Anti-Infective Agents, 2016, 14 (2), 139. (doi: 10.2174/2211352514666160728160218).
- [7] Овчинникова И.Г., Валова М.С., Федорова О.В., Тумашов А.А., Кравченко М.А., Медвинский И.Д., Русинов, Г.Л., Чарушин В.Н., Макрогетероциклы, 2016, в печати.
- [8] Mochulskaya N.N., Slepukhin P.A., Charushin V.N., Kodess M.I. Mendeleev Commun. 2016, 26, 375.

## Перегруппировка пиранозидов в фуранозиды - новая реакция в химии углеводов и ее применение в олигосахаридном синтезе

Крылов В.Б., Гербст А.Г., Аргунов Д.А., Винницкий Д.З., Устюжанина Н.Е., Нифантьев Н.Э.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: nen@ioc.ac.ru

Проведено исследование механизма и областей синтетического использования пиранозид-фуранозидной перегруппировки - новой реакции, не имеющей аналогов в органической химии, открытой участниками данного проекта РФФИ в самое последнее время. Указанное превращение позволяет препаративно проводить трансформацию пиранозидных производных в фуранозидные с сохранением O-заместителей и не изменяя конфигурации аномерного центра и других асимметрических атомов в углеводном цикле (рис. 1).

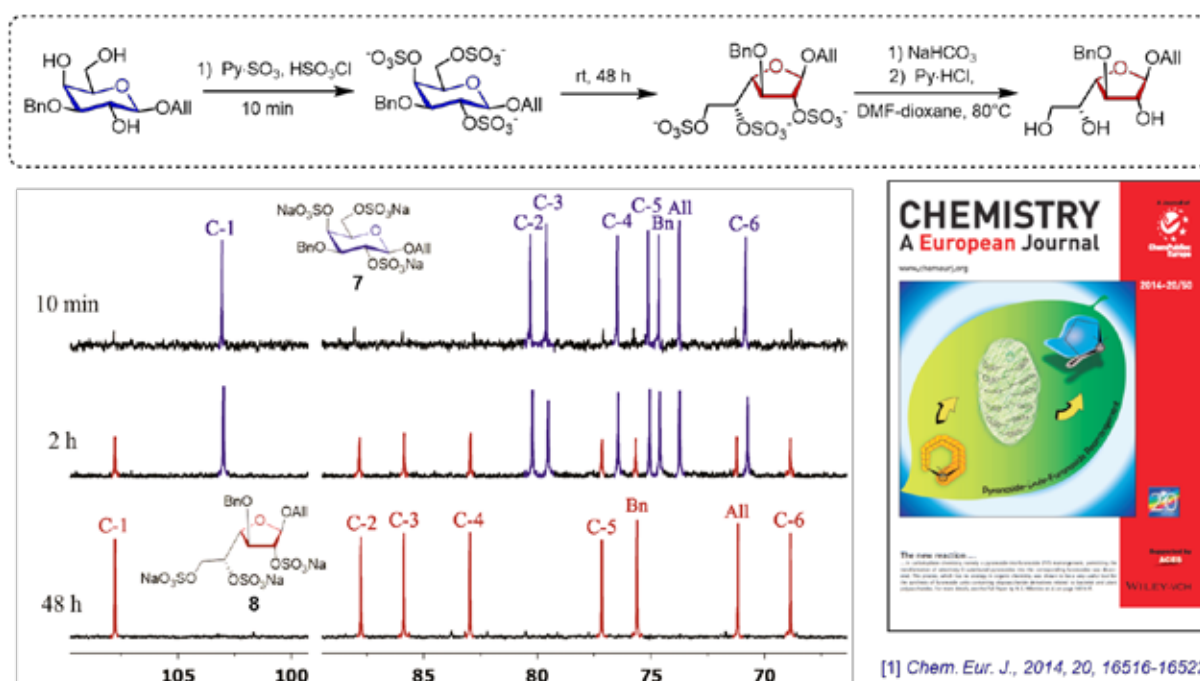
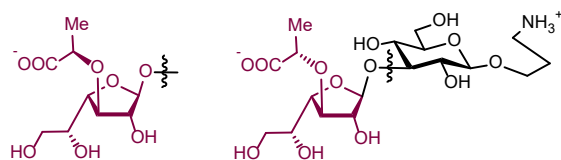


Рис. 1. Пример проведения пиранозид-фуранозидной перегруппировки.

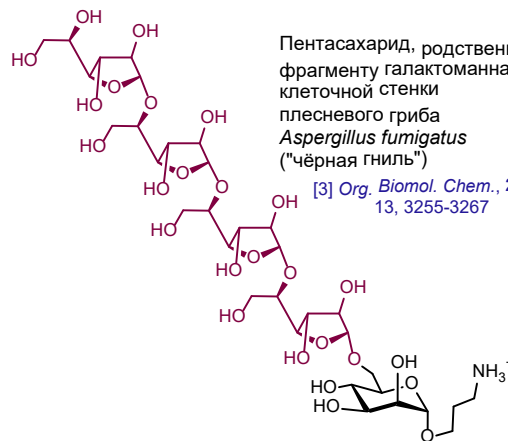
Показано, что исследованный процесс успешно применим для превращения различных избирательнозащищенных моносахаридных (галактоза, арабиноза, фукоза, глюкоза) олигосахаридных субстратов, позволяет существенно упростить сложные схемы синтезов как избирательно замещенных фуранозидов, так и соответствующих олигосахаридов. Это продемонстрировано впервые проведенными синтезами сложных гетеросахаридов, структурно родственных фрагментам галактоманнана плесневого гриба *Aspergillus fumigatus* («черная гниль»), полисахаридов патогенных бактерий *Klebsiella pneumonia* и *Enterococcus faecalis*, а также фукоидана из бурой водоросли *Chordaria flagelliformis* (рис. 2).

Синтезированные олигосахариды использованы в качестве моделей для структурного анализа полисахаридов указанных выше патогенов и исследования их антигенных детерминант, а также для изучения взаимодействия углеводсвязывающих белков с их природными лигандами. Так, впервые обнаружено связывание человеческого лизоцима (один из защитных белков иммунной системы) с синтетическими олигосахаридными фрагментами ЛПС бактерии *Klebsiella pneumoniae*, что может свидетельствовать об открытии нового механизма защитного действия лизоцима.



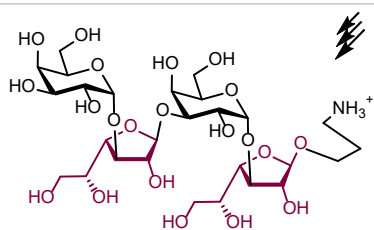
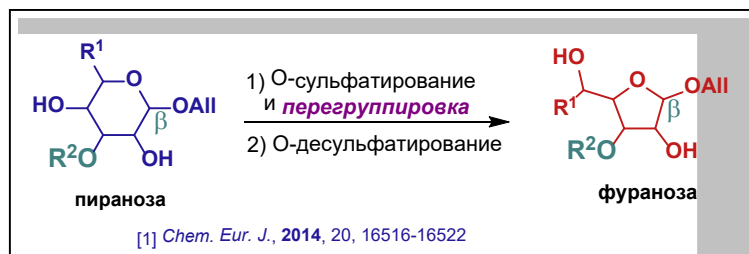
Дисахариды, родственные фрагменту дигетерогликана бактерии *Enterococcus faecalis*

[2] *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 1749-1754



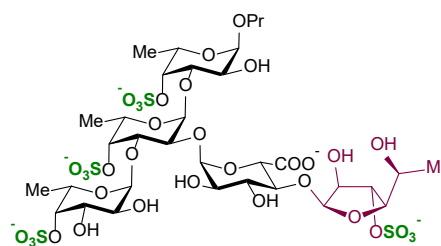
Пentasахарид, родственный фрагменту галактоманнана клеточной стенки плесневого гриба *Aspergillus fumigatus* ("чёрная гниль")

[3] *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 3255-3267



Тетрасахарид, родственный фрагменту ЛПС из бактерии *Klebsiella pneumoniae*

Статья готовится к печати



Пentasахарид, родственный фрагменту фукоидана из водоросли *Chordaria flagelliformis*

[4] *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 598-611

**Рис. 2.** Применение открытой перегруппировки в олигосахаридном синтезе.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00199.

Публикации по гранту

[1] Krylov V.B., Argunov D.A., Vinnitskiy D.Z., Verkhnyatskaya S.A., Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Huebner J., Holst O., Siebert H.-C., Nifantiev N.E., *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 16516–16522 (doi: 10.1002/chem.201405083).

[2] Krylov V.B., Gerbst A.G., Argunov D.A., Dmitrenok A.S., Shashkov A.S., Kaczynski Z., Huebner J., Holst O., Nifantiev N.E., *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 1749–1754 (doi: 10.1002/chem.201405857).

[3] Argunov D.A., Krylov V.B., Nifantiev N.E., *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 3255–3267 (doi: 10.1039/C4OB02634A).

[4] Vinnitskiy D.Z., Krylov V.B., Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Nifantiev N.E., *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 598–611 (doi: 10.1007/s10719-015-9596-4).

[5] Krylov V.B., Argunov D.A., Nifantiev N.E., *Mendeleev Commun.*, 2014, 24, 336-337 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.006).

[6] Komarova B.S., Orekhova M.V., Tsvetkov Y.E., Beau R., Aimaniana V., Latgé J.P., Nifantiev N. E., *Chem. Eur. J.*, 2014, 21(3), 1029-1035 (doi: 10.1002/chem.201404770).

[7] Gerbst A.G., Krylov V.B., Vinnitskiy D.Z., Dmitrenok A.S., Shashkov A.S., Nifantiev N.E. *Carbohydr. Res.* 2015, 417, 1-10. (doi: 10.1016/j.carres.2015.08.014)

[8] Zhang R., Eckert T., Luttege T., Hanstein S., Scheidig A., Bonvin A.M.J.J., Nifantiev N.E., Kožár T., Schauer R., Enani M.A., Siebert H.-C., *Curr. Top. Med. Chem.*, 2015, 16(1), 89-98.

[9] Гербст А.Г., Крылов В.Б., Винницкий Д.З., Устюжанина Н.Е., Нифантьев Н.Э. *Изв. АН Сер. Хим.* 2015, 12, 2763-2768.

[10] Krylov V.B., Argunov D.A., Vinnitskiy D.Z., Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Nifantiev N.E. *Synlett* 2016, 27, 1659–1664 (doi: 10.1055/s-0035-1561595).

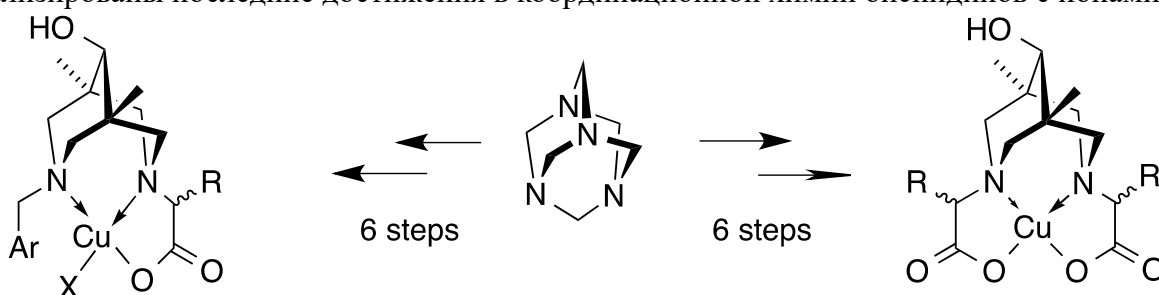
## Биспидиновые комплексы меди и фторсодержащие органические соединения для применения в ПЭТ

*Вацадзе С.З., Медведько А.В.*

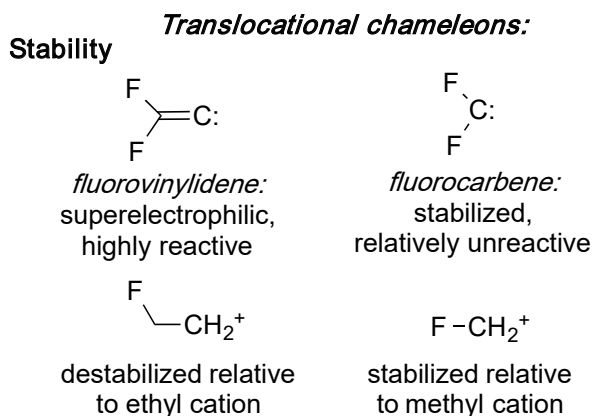
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские Горы, 1-3, г. Москва, 119991;  
эл. почта: szv@org.chem.msu.ru

Во введении к докладу рассказывается о разработанных в нашем коллективе подходах к синтезу и модификации 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанах (биспидинах) и о новых направлениях в этой области химии.

Основная тема доклада связана с приложениями биспидинов и их комплексов как биоактивных молекул. В первую очередь речь пойдет о применении комплексов  $^{64}\text{Cu}$  в качестве радиофармпрепаратов для позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Будут рассмотрены и проанализированы последние достижения в координационной химии биспидинов с ионами  $\text{Cu(II)}$ .



Во второй части доклада рассмотрены некоторые подходы введения атомов фтора в органические молекулы с целью усовершенствования имеющихся методов синтеза радиофармпрепаратов на основе  $^{18}\text{F}$  и получения новых перспективных молекул. Обсуждаются особые электронные свойства фтора в органических молекулах, важные для понимания внутримолекулярных эффектов и межмолекулярного связывания.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-33-00114.**

Публикации по проекту

[1]. Nikolai V. Vasil'ev, Georgy V. Zatonsky, Tatiana S. Kostryukova, Sergey Z. Vatsadze, XTC, 2016, в печати.

[2]. Sergey Z. Vatsadze, Yulia D. Loginova, Gabriel dos Passos Gomes, Igor V. Alabugin, Chem Eur J, 2016, in press.

[3]. Alexey Medved'ko, Bayirta Egorova, Alina Komarova, Rustem Rakhimov, Dmitry Krut'ko, Stepan Kalmykov, Sergey Vatsadze, ACS Omega, 2016, in press.

## Исследование механизма химических и биохимических реакций с участием парамагнитных частиц

*Бучаченко А.Л.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150003;  
эл. почта: al\_buchachenko@mail.ru

Установление механизмов химических и биологических реакций с участием парамагнитных частиц и исследование магнитных эффектов, проявляющихся как на континуальном уровне, так и в наночастицах и нанореакторах, открывает новые пути управления скоростями химических и биологических процессов и регулирования свойств наносистем с использованием магнитных воздействий. Несомненную ценность получаемые в данной области результаты имеют и для биологии и медицины, в частности, для выбора лекарственных препаратов и регламентов их применения при лечении заболеваний и повышении качества жизни на всем ее протяжении, для выявления факторов, влияющих на окислительный стресс, вызывающий когнитивные и иные расстройства.

Значимый и, вероятно, единственный вклад в магнитную зависимость биосистем вносят молекулярно-химические процессы, в которых рождаются или участвуют парамагнитные частицы – радикалы, ион-радикалы. Неспаренные электроны в этих частицах являются носителями спинового магнетизма; именно они взаимодействуют с магнитными полями – постоянными и переменными. Важную роль здесь играют процессы с участием стабильных нитроксильных радикалов и продуктов их превращения. Изучение детального механизма антиоксидантной активности нитроксильных радикалов неразрывно связано с поиском факторов, влияющих на окислительный стресс, что делает разработку способов управления этими процессами актуальной задачей.

В рамках проекта проведено кинетическое исследование ингибированного нитроксильными радикалами и гидроксиламинами различных классов окисления метиллинолеата в мицеллах, обнаружена регенерация нитроксильных радикалов в данном процессе. Предложен возможный механизм регенерации нитроксильных радикалов [1-3].

В проекте широко использованы различные приемы моделирования кинетики процесса на объектах, моделирующих отдельные фрагменты полиненасыщенных жирных кислот их эфиров и продуктов их окисления. Проведено сравнение окисления ПНЖК в мицеллах и растворах [4-7].

Установлены скорости конкурирующих химических и физических процессов (прямой и обратный перенос электрона, спиновая магнитно-индуцированная конверсия и реакции распада и присоединения радикалов); их конкуренция определяет масштабы и границы магнитного управления. Доказано использование радикального механизма для стимулирования синтеза АТФ и исключения его дефицита при гипоксии и сердечной недостаточности, а также использование магнитно-изотопных ионов как средства управления пролиферацией клеток и уничтожения раковых клеток. На модельных системах в растворах показана важная роль ассоциативных взаимодействий, которые необходимо учитывать при анализе окисления микрогетерогенных систем [4].

Обнаружен кинетический изотопный эффект при инициированном окислении дейтерированных в бис-аллильных положениях эфиров ПНЖК. При этом окисление дейтерированных ПНЖК представляет из себя соокисление дейтерированных бис-аллильных участков и недейтерированных аллильных групп [7].

Открытие ядерно-магнитных и магнитно-полевых эффектов в ключевых ферментативных реакциях синтеза АТФ и репликации ДНК [8], однозначно и надежно показало, что существует новый, неизвестный ранее радикальный механизм этих реакций. Он обнаружен в ферментах и митохондриях, в ДНК-полимеразах и в полимеразно-цепной реакции; его существование доказано на уровне живых организмов. Ключевой стадией этого механизма является перенос электрона от субстратов (фосфатной группы АДФ в синтезе АТФ и от аниона рибозы растущей цепи ДНК в репликации ДНК) к иону металла-катализатора. Перенос электрона создает радикальную пару,

которая является приемником всех магнитных полей: и внутреннего поля магнитных ядер, и внешнего магнитного поля, и микроволнового поля; именно эта пара есть источник всех магнитных эффектов.

Анализом концентрационных зависимостей доказано, что радикальный механизм включается при условии, когда в каталитический сайт фермента входит два иона-катализатора, один из которых слабо связан и является акцептором электрона. Это свойство иона обнаруживается только в ферментах: при их функционировании происходит сжатие реагентов белковыми фрагментами и вытеснение воды из сайта. Оно сопровождается разрушением гидратной оболочки иона и его дегидратацией, в результате которой увеличивается электронное сродство иона; тогда перенос электрона становится энергетически разрешенной реакцией.

Радикальный механизм представляется самой обоснованной и значимой концепцией в магнито-биологии и магнито-медицине [8-10].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00018.**

#### Публикации по гранту

- [1] Tikhonov I.V., Pliss E.M., Borodin L.I., Sen'V.D., Kuznetsova T.S., Russian Chemical Bulletin., 2015, 10, 2438 (doi: 10.1007/s11172-015-1175-0)
- [2] Tikhonov I.V., Pliss E.M., Borodin L.I., Sen'V.D., Russian Chemical Bulletin., 2015, 12, 2869 (doi: 10.1007/s11172-015-1240-8)
- [3] Tikhonov I.V., Pliss E.M., Bogoyavlenskii D.A., Berezin M.P., Sen'V.D. Russian Chemical Bulletin, 2015, 10, 2433 (doi: 10.1007/s11172-015-1174-1)
- [4] Moskalenko I.V., Petrova S.Yu., Pliss E.M., Rusakov A.I., Buchachenko A.L. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2016, 10, 2, 260 (doi: 10.1134/S1990793116020214)
- [5] Kasaikina O.T., Krugovov D.A., Mengele E.A., Berezin M.P., Fokin D.A. Petroleum Chemistry, 2015, 55, 8, 679 (doi: 10.1134/S0965544115080101)
- [6] Kasaikina O.T., Krugovov D.A., Mengele E.A. European Journal Lipid Science and Technology, 2016, в печати
- [7] Andrianova Z.S., Breslavskaya N.N., Pliss E.M., Buchachenko A.L., Russian Journal of Physical Chemistry A. Focus on Chemistry, 2016, 90, 10, 1936 (doi: 10.1134/S0036024416100022).
- [8] A.L. Buchachenko. Bioelectromagnetics 37, 1-13, 2016
- [9] Buchachenko A.L., Pliss E.M. Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. No. 6. 557. (doi: 10.1070/RCR4625)
- [10] Buchachenko A.L. Magneto-Biology and Medicine. N.Y.: Nova Science Pub Inc. 2015. 236 p. ISBN: 978-1-63463-280-5

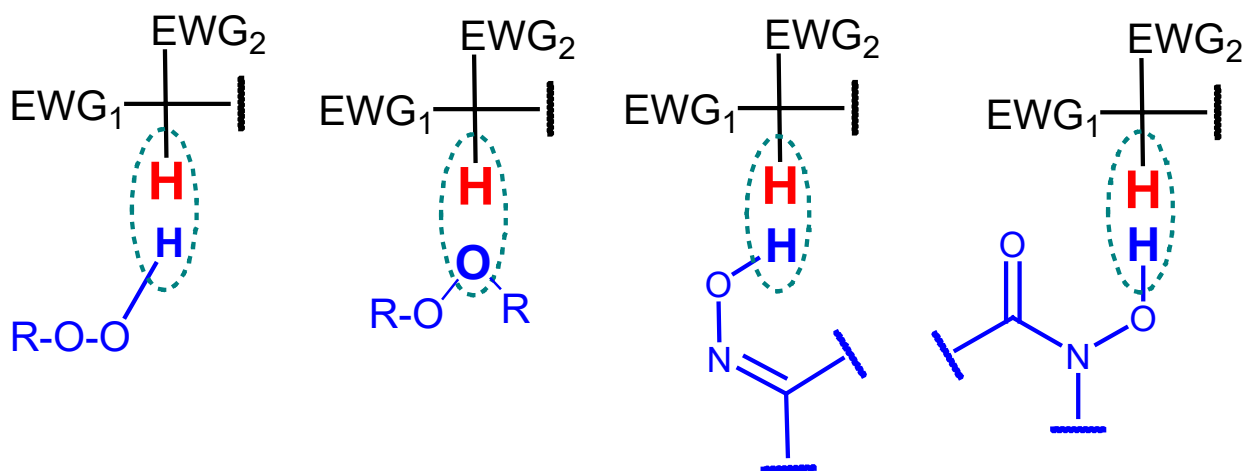
## Окислительное кросс-сочетание с образованием С-О связи

*Терентьев А.О., Крылов И.Б., Виль В.А., Павельев С.А., Битюков О.В.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 47, e-mail: alterex@yandex.ru

Реакции окислительного сочетания с образованием С-С связи наиболее изучены, образование С-N, С-Р и С-О связи является менее исследованным процессом. Окислительный синтез с образованием С-О связи представляет нерешенную проблему вследствие склонности исходных реагентов к более глубокому окислению, например, с получением спиртов и карбонильных соединений. Таким образом, основной задачей в исследовании и поиске новых реакций С-О кросс-сочетания является поиск подходящих окислителей и реагентов для проведения синтеза.

В настоящей работе мы обнаружили процессы окислительного С-О кросс-сочетания 1,3-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов с оксимами, гидроксиамидами и пероксидами (рис. 1).



**Рис. 1.** Реакции С-О кросс-сочетания 1,3-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов с пероксидами, оксимами и гидроксиамидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-23-00150.

- [1] Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. J. *Org. Chem.* 2016, 81, 810.  
 [2] Terent'ev A. O., Krylov I. B., Timofeev V. P., Starikova Z. A., Merkulova V. M., Ilovaisky A. I., Nikishin G. I. *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 2375.  
 [3] Terent'ev A. O., Krylov I. B., Timofeev V. P., Shelimov B. N., Novikov R. A., Merkulova V. M., Nikishin G. I., *Adv. Synth. Catal.* 2014, 356, 2266.  
 [4] Terent'ev A. O., Borisov D. A., Yaremenko I. A., Chernyshev V. V., Nikishin G. I., *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5065.



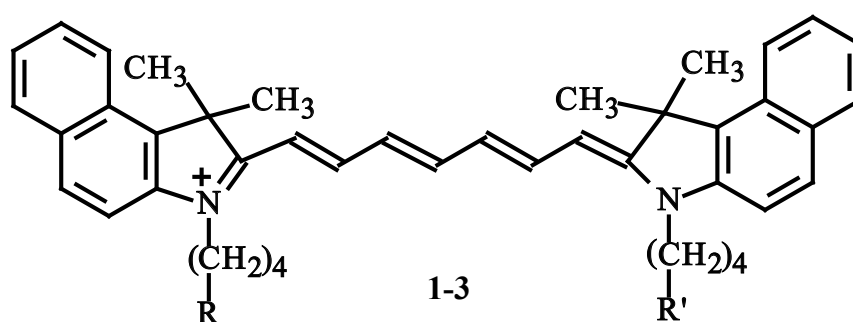
## Спектрально-кинетические характеристики фотовозбужденных комплексов альбумина и индотрикарбоцианиновых красителей

*Зефиров Н.С., Кузьмин В.А., Некипелова Т.Д., Подругина Т.А.*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, д.1, стр.3, Москва, 119992;  
эл. почта: zefirov@org.chem.msu.ru

Комплексообразование индотрикарбоцианиновых красителей с человеческим сывороточным альбумином (HSA) является важным фактором, который определяет основные характеристики при флуоресцентной идентификации биомакромолекул в медицинской практике.

Были синтезированы красители индотрикарбоцианинового ряда, которые содержат в своей структуре в 3,3'-положении у атомов азота две эфирные фосфонатные группы.



- 1  $R = \text{SO}_2\text{O}^-$ ;  $R' = \text{SO}_2\text{ONa}$   
 2  $R = R' = \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$   
 3  $R = R' = \text{PO}(\text{OH})_2$

Константы связывания красителей индотрикарбоцианинового ряда с альбумином определяли из кривых связывания ( $K_b = 10^5 \text{ M}^{-1}$ ). Исследование методом остановленной струи показало наличие образования двух промежуточных короткоживущих комплексов. Исследование флуоресцентных характеристик комплексов показало образование двух различных стабильных комплексов красителей с альбумином, которые характеризуются различными временами жизни флуоресценции (286 пс 25%) и 745 пс 75%). Взаимодействие между альбумином и красителями происходит в результате взаимодействия полиметиновой цепи красителя с центрами связывания в альбумине. Комплекс с более коротким временем жизни близким к времени жизни флуоресценции агрегатов красителя в воде образован при гидрофобном взаимодействии этих агрегатов с белковой молекулой. Сравнение констант связывания с альбумином для кардиограина и красителей индотрикарбоцианинового ряда, которые содержат в своей структуре в 3,3'-положении у атомов азота две эфирные фосфонатные группы, показало, что вклад кулоновского взаимодействия в процесс комплексообразования незначителен. Методом импульсного фотолиза в экспериментах по триплет-триплетному переносу энергии были получены триплетные спектры поглощения кардиограина и его фосфонатных аналогов, определены коэффициенты экстинкции, найдена новая интенсивная полоса поглощения триплетного состояния в ближней ИК области спектра. Эти эксперименты позволили оценить квантовый выход триплетных состояний при прямом фотовозбуждении для синтезированных индотрикарбоцианиновых красителей, содержащих две эфирные фосфонатные группы как величину менее  $10^{-6}$ . Таким образом индотрикарбоцианиновые красители имеют достаточно высокий квантовый выход флуоресценции комплексов с альбумином и в тоже время для них характерны малые квантовые выхода триплетных состояний. Практически полное отсутствие образования триплетов при прямом фотовозбуждении комплексов индотрикарбоцианиновых красителей с альбумином не дает реализоваться нежелательным фотосенсибилизированным процессам,

которые могли бы привести к фотодеструкции биомакромолекул. Это позволяет рекомендовать к использованию синтезированные индотрикарбоцианиновые красители, содержащие две эфирные фосфонатные группы, в качестве люминофоров в ангиографических исследованиях при диагностике в офтальмологии.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14–13–00698.**

Публикации по гранту

[1] Кузьмин В.А., Дурандин Н.А., Лисицина Е.С., Литвинкова Л.В., Некипелова Т.Д., Подругина Т.А., Матвеева Е.Д., Проскурнина М.В., Зефилов Н.С., Химия высоких энергий, 2015, 49, 240–241. (doi: 10.7868/S0023119715030102)

[2] Кузьмин В.А., Дурандин Н.А., Лисицина Е.С., Некипелова Т.Д., Подругина Т.А., Матвеева Е.Д., Проскурнина М.В., Зефилов Н.С., ДАН, 2015, 462, № 2, 178–181. (doi: 10.7868/S0869565215140169)

[3] Kuzmin V.A., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Doroshenko I.A., Proskurnina M.V., Golovina G.V., Radchenko E.V., Kostyukov A.A., Temnov V.V., Matveeva E.D., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Doklady Chemistry, 2016, 470, 1, 264–267. (doi: 10.1134/S001250081609007X)

[4] Кузьмин В. А., Головина Г. В., Костюков А. А., Некипелова Т. Д., Подругина Т. А., Кривелева А. С., Матвеева Е. Д., Проскурнина М. В., Зефилов Н. С., Химия высоких энергий, 2016, 50, № 4, 331–332. (doi: 10.7868/S0023119316040094)

[5] Подругина Т.А., Темнов В.В., Дорошенко И.А., Кузьмин В.А., Некипелова Т.Д., Проскурнина М.В., Зефилов Н.С., Известия АН. Сер. хим., 2016, №11, в печати.

[6] Kuzmin V.A., Nekipelova T.D., Podrugina T.A., Golovina G.V., Kostyukov A.A., Temnov V.V., Doroshenko I.A., Radchenko E.V., Polyulin V.A., Zefirov N.S., Photochemical & Photobiological Sciences, 2016, в печати

## Разработка новых методов синтеза би-, три- и тетрациклических соединений гетероциклического ряда, создание наноразмерных водорастворимых структур на их основе и перспективы биомедицинского использования

*Сняшин О.Г., Захарова Л.Я., Гаврилова Е.Л., Мамедов В.А.*

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН,  
ул. Арбузова,8, г. Казань, 420088; эл. почта: oleg@iopc.ru

Разработка эффективных методов синтеза и выявление закономерностей построения би-, три- и тетра- циклических соединений гетероциклического ряда, расширение областей их применения приобрели несомненную актуальность, и в настоящее время это является важной фундаментальной проблемой. В данном проекте разработаны новые синтетические подходы к неизвестным ранее би-, три- и тетра- гетероциклам ряда пирролов, индолов, хинолинов и их азааналогов. Вместе с тем практическое использование синтезированных гетероциклов в качестве лекарственных препаратов требует решения проблемы их растворимости и стабилизации в водных средах путем перевода из молекулярной формы в наноразмерные супрамолекулярные структуры. В рамках проекта предлагается два пути решения этой проблемы: химическая модификация гетероциклических соединений или создание их иммобилизованных форм.

При выполнении синтетических задач проекта показано, что результат взаимодействия анилидов 3-арил-2,3-эпоксипропионовой кислоты с бромистоводородной кислотой зависит от электронных эффектов заместителей в арильной составляющей, при этом заместители с небольшими эффектами благоприятствуют образованию анилидов 3-бром-2-гидрокси-3-арилпропионовой кислоты, электроноакцепторные заместители способствуют образованию их региоизомеров – анилидов 2-бром-3-гидрокси-3-арилпропионовой кислоты, сильно электронодонорный заместитель OMe направляет процесс в сторону образования анилида 3-(метоксифенил)пировиноградной кислоты.

Разработана эффективная методология трёхкомпонентного гетероаннелирования для получения метиловых эфиров 1-(5-хлоробутил)-2-арил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-3-карбоновых кислот комбинированием ранее разработанного метода синтеза 4,5,6,7-тетрагидроиндолов каскадной реакцией, включающей в себя последовательность процессов “замещение / раскрытие кольца / присоединение”, с синтезом енаминов. Осуществлено дегидрирование 4,5,6,7-тетрагидроиндолов хлоранилом, что обеспечивает доступ к полифункционализированным индолам.

Разработан трёхкомпонентный синтез тетрагетероциклической системы, который может лечь в основу получения других полигетероциклических систем. Реакция 3-бензоилхиноксалин-2(1*H*)-онов (3-BQs) с енаминами, генерируемыми *in-situ* из ацетата аммония и соответствующего метиларилкетона, ведёт к образованию с хорошими выходами замещенных 1-(пиррол-2-ил)бензимидазолонов. Образование этих продуктов происходит в результате неизвестной ранее хиноксалиноно-бензимидазолоной перегруппировки, включающей в себя расщепление двух связей (C3=N4 и C2-C3) пиазин-2-онового кольца. Используя этот новый эффективный метод синтеза 2-(пиррол-2-ил)бензимидазолонов, построены сложные молекулы с тремя и более последовательно связанными гетеро- и карбоциклическими системами.

При разработке систем доставки лекарственных средств решали комплексную проблему, направленную на (1) снижение токсичности систем за счет использования новых амфифилов, содержащих природный фрагмент; (2) регулирование физико-химических свойств и загрузки наноконтейнеров под действием внешних импульсов; (3) улучшение мембранотропных характеристик (способности встраиваться в липидные бислои).

Проведен комплекс исследований, который позволил установить корреляцию структура-активность и направленно регулировать коллоидные и функциональные свойства супрамолекулярных наноконтейнеров (порог агрегации, размер, заряд, сольубилизационные характеристики) путем изменения рН и добавок органических электролитов. Осуществлен дизайн новых типов ПАВ, содер-

жащих природный фрагмент, в частности, синтезированы новые ПАВ с глюкаминовым фрагментом, которые в композиции с холестерином способствуют эффективному встраиванию лекарственных молекул в клеточные мембраны. На их основе получены рН-зависимые наноконтейнеры, которые могут обратимо коагулировать в щелочных средах, удерживая инкапсулированный субстрат. Это позволяет контролировать в пределах двух порядков концентрацию субстрата в объеме раствора и может быть использовано для регенерации наноконтейнеров. Полученные результаты имеют важный практический потенциал, открывая перспективы для улучшения средства инкапсулированных препаратов к биологическим субстанциям с различным потенциалом поверхности (клеткам, белкам, ДНК, ионным каналам).

Унифицирован и систематизирован комплексный подход к созданию биодоступных форм лекарственных препаратов – производных гетероциклического ряда, апробированный на противоопухолевом лекарственном препарате 2,2'-бибензимидазоле (ББИ). Для нового ряда соединений – алкилированных производных ББИ и противовоспалительного препарата индометацина, производного индола, разработан оригинальный алгоритм, основанный на химической модификации (введение фармакофорных групп) или нековалентной стратегии – солубилизация лекарственных веществ в мицеллярных растворах нетоксичных ПАВ, разрешенных к применению в медицине и фармакологии, который позволяет увеличивать до двух порядков концентрацию растворенной формы препарата. Для катионных ПАВ предложен способ решения проблемы, связанной с высоким уровнем токсичности, препятствующим их применению в биотехнологиях в качестве высокоэффективных антимикробных средств, наноконтейнеров и невирусных векторов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-23-00073.**

#### Публикации по гранту

- [1] Mamedov V.A., Hafizova E.A., Zamaletdinova A.I., Rizvanov I.Kh., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Sinyashin O.G., *Tetrahedron*, 2015, 71, 48, 9143. (doi: dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.004)
- [2] Mamedov V.A., Zhukova N.A., Beschastnova T.N., Syakaev V.V., Krivolapov D.B., Mironova E.V., Zamaletdinova A.I., Rizvanov I.Kh., Latypov Sh.K., *J. Org. Chem.*, 2015, 80 (3), 1375. (doi: 10.1021/jo502135d)
- [3] Gabdrakhmanov D.R., Valeeva F.G., Syakaev V.V., Lukashenko S.S., Zakharov S.V., Kuryashov D.A., Bashkirtseva N.Yu., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Sinyashin O.G., *Mendeleev commun.*, 2015, 25, 174. (doi: dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2015.05.004)
- [4] Kashapov R.R., Zakharova L.Ya., Saifutdinova M.N., Gavrilova E.L., Sinyashin O.G., *Tetrahedron Lett.*, 2015, 56, 19, 2508. (doi: dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.113)
- [5] Kashapov R.R., Zakharova L.Ya., Saifutdinova M.N., Kochergin Y.S., Gavrilova E.L., Sinyashin O.G., *J. Mol. Liq.*, 2015, 208, 58. (doi: dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.025)
- [6] Kashapov R.R., Rassadkina R.I., Ziganshina A.Yu., Mukhitova R.K., Mamedov V.A., Zhukova N.A., Kadirov M.K., Nizameev I.R., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G., *RSC Adv.*, 2016, 6, 38548. (doi: 10.1039/C6RA03838G)
- [7] Zakharova L.Ya., Mirgorodskaya A.B., Gaynanova G.A., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Vasilieva E.A., Zuev Yu.F., Sinyashin O.G., in: *Encapsulations*, ed. A. M. Grumezescu, Academic Press. London, 2016, 295. (doi: dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804307-3.00008-9).

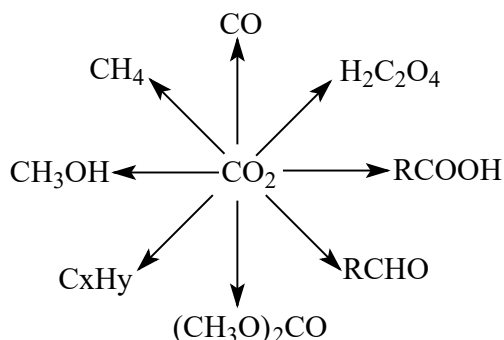
## Наноразмерные адсорбенты и катализаторы для поглощения и конверсии диоксида углерода

*Белецкая И.П., Кустов Л.М.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: lmk@ioc.ac.ru

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские Горы 1, стр. 3, Москва, 119992

В настоящее время проблема улавливания и утилизации диоксида углерода стоит особенно остро. Она может быть решена использованием наноразмерных адсорбентов (поглощение  $\text{CO}_2$ ) и катализаторов (катализ реакций  $\text{CO}_2$ ). Особый интерес представляют не только реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  с получением  $\text{CO}$ , метана или метанола, но и более сложные органические синтезы, включая реакции карбоксилирования, гидроформилирования, получения карбонатов, карбоновых кислот и соединений состава  $\text{C}_{2+}$ . С точки зрения использования наночастиц металлов на различных мезопористых подложках весьма перспективными оказываются также тандем реакции, в которых  $\text{CO}$  или метанол, образующиеся на первой стадии конверсии  $\text{CO}_2$ , вступают в реакции с другими введенными в систему соединениями с получением сложных органических соединений, а также широкого круга соединений с C-C связями. Среди металлов особое внимание привлекает использование недорогих металлов, вместо традиционно используемых благородных металлов, в частности, меди, кобальта, никеля и железа, которые оказались достаточно активными как в гидрировании  $\text{CO}_2$ , так и в дальнейших превращениях в карбоновые кислоты, альдегиды или топлива состава  $\text{C}_{6+}$ .



Использование нанокатализаторов позволило осуществить ряд важных процессов конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ , метанол, метан, муравьиную кислоту, олефины, альдегиды. Реакции впервые осуществлены в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , что позволяет в 3-10 раз увеличить производительность процесса, а проведение реакции в СВЧ-условиях дает возможность снизить энергоемкость процесса в 2-3 раза и сократить время реакции. Природа активных центров исследована чувствительными спектральными методами, предложены механизмы процессов конверсии диоксида углерода.

Разработаны новые материалы для хранения  $\text{CO}_2$ , значительно превосходящие по емкости (около 30 вес. %) моноэтаноламин, который используется в промышленности для улавливания  $\text{CO}_2$ , и  $\text{MgO}$ , для активации которого и десорбции  $\text{CO}_2$  требуются высокие температуры.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-33-00001.

## Неакции распада комплексов палладия и никеля с N-гетероциклическими карбенами и их влияние на каталитическую активность

*Чернышев В.М., Астахов А.В., Хазипов О.В., Черненко А.Ю., Пасюков Д.В., Смирнова Н.В., Савостьянов А.П.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Просвещения 132, г. Новочеркасск, 346428; эл. почта: chern13@yandex.ru

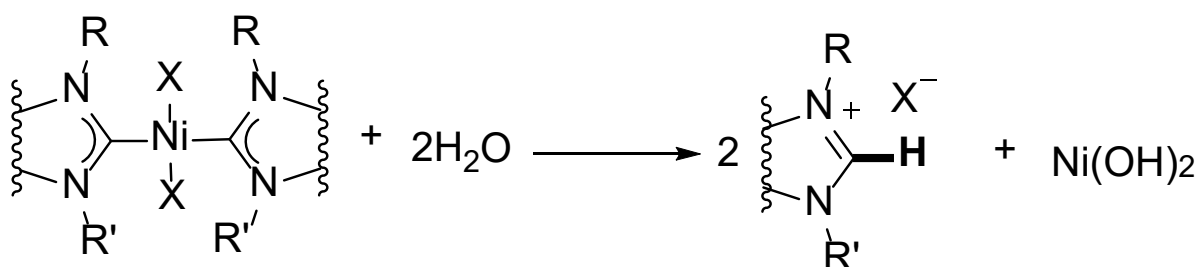
Полифункциональные органические реагенты – соединения, молекулы которых имеют несколько функциональных групп, широко применяются в современном органическом синтезе. Однако полифункциональность неизбежно влечет проблему селективности реакций, т.е. реализации лишь желаемого превращения из ряда возможных. Особую роль в решении этой проблемы играет катализ. Катализатор имеет решающее значение для успешной реализации химического превращения и эффективности производства. Важнейшим требованием к катализатору является стабильность его каталитических свойств в процессах катализируемых превращений.

В рамках настоящего проекта разработаны новые методы стабилизации различных типов гомогенных и гетерогенных каталитических систем, разработаны новые подходы к управлению селективностью каталитических процессов, включая реакции полифункциональных азот- и кислородсодержащих гетероциклических реагентов [1-7].

Широчайшее распространение в современном синтезе, особенно в реакциях кросс-сочетания, получили комплексы металлов с N-гетероциклическими карбенами (Me-NHC). Многообразие типов и простота структурной модификации NHC лигандов позволяют в широких пределах варьировать каталитическую активность комплексов Me-NHC. Важным преимуществом комплексов Me-NHC по сравнению с комплексами других типов считается их стабильность, которая обеспечивается высокой прочностью связи металл-C<sub>(NHC)</sub>.

Однако результаты наших исследований показали, что широко применяемые в катализе реакций кросс-сочетания комплексы никеля и палладия с NHC лигандами не настолько стабильны, как считалось ранее, и способны легко разрушаться с разрывом связи металл-C<sub>(NHC)</sub>. Эти процессы оказывают существенное влияние на каталитическую активность.

Мы обнаружили, что комплексы Ni(NHC)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> подвергаются гидролизу в присутствии следов воды уже при комнатной температуре с образованием гидроксида никеля [8].



Способность комплексов Ni(NHC)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> к гидролизу существенно зависит от структуры лигандов, снижаясь в ряду NHC = 1,2,4-триаколилиден > бензимидазолилиден ~ имидазолилиден. Природа галогена также оказывает значительное влияние на устойчивость к гидролизу, которая увеличивается в ряду Cl < Br < I. При температурах 60-80 °С время полураспада варьируется от нескольких минут до десятков часов. Следует отметить, что подобные реакции гидролиза считались нехарактерными для большинства комплексов Me-NHC. Поскольку следы воды часто присутствуют в реакционных смесях, гидролиз комплексов Ni-NHC может существенно влиять на активность и селективность каталитических систем.

В отличие от Ni-NHC, комплексы Pd(II)-NHC более устойчивы к гидролизу. Тем не менее, в типичных реакциях кросс-сочетания (Мизороки-Хека, Сузуки и др.) часто наблюдается постепенное разложение Pd-NHC с выделением металлического палладия, о чем неоднократно упоминалось в литературе. Процессы разложения молекулярных комплексов Pd-NHC в реакциях кросс-сочетания обычно рассматриваются как побочные, приводящие к постепенной гибели катализаторов, хотя в некоторых работах отмечалась возможность активной роли продуктов разложения – наночастиц Pd(0), в каталитическом процессе.

Мы выполнили комплексное исследование каталитической активности широко применяемых для катализа реакций кросс-сочетания комплексов Pd(NHC)X<sub>2</sub>Py (т. н. Pd-PEPPSI комплексов) в реакции Мизороки-Хека. Оказалось, что комплексы Pd-PEPPSI распадаются с разрывом связи Pd-C<sub>(NHC)</sub> и выделением так называемых «ligand-free» форм Pd(0), к которым относят наночастицы и атомные кластеры палладия. Эти «ligand-free» формы Pd(0) и являются каталитически активными центрами. Таким образом, разрыв связи Pd-C<sub>(NHC)</sub> является не побочным процессом, как считалось ранее, а определяет каталитическую активность комплексов Pd-NHC. Комплексы Pd-PEPPSI играют роль предшественников активных частиц - «ligand-free» форм палладия. В докладе обсуждаются основные реакции разложения комплексов Pd-NHC и превращения карбеновых лигандов.

Очевидно, что проблема устойчивости комплексов является ключевой для выделения и повторного использования катализаторов. Обнаруженные реакции разложения комплексов Ni-NHC и Pd-NHC имеют важное значение для понимания механизмов каталитических реакций и разработки эффективных каталитических систем.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00078.**

#### Публикации по гранту

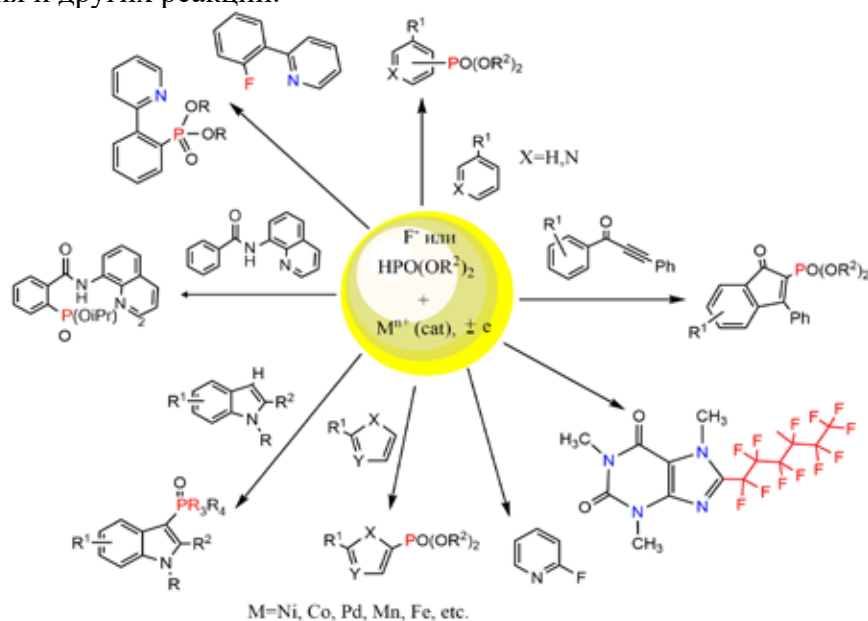
- [1] Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., Chem. Asian J., 2016 (doi:10.1002/asia.201600801).
- [2] Kuriganova A.B., Vlaic C.A., Ivanov S., Leontyeva D.V., Bund A., Smirnova N.V., J. Appl. Electrochem., 2016, 46, 527 (doi:10.1007/s10800-016-0936-2).
- [3] Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V., Grunwaldt J.-D., Catal. Lett., 2016, 146, 452 (doi:10.1007/s10562-015-1651-z).
- [4] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A., Catal. Today, 2016 (doi:10.1016/j.cattod.2016.02.037).
- [5] Chernyshev V.M., Vlasova A.G., Astakhov A.V., Shishkina S.V., Shishkin O.V., J. Org. Chem., 2015, 80, 375 (doi:10.1021/jo502405q).
- [6] Pyatakov D.A., Sokolov A.N., Astakhov A.V., Chernenko A.Yu., Fakhruddinov A.N., Rybakov V.B., Chernyshev V.V., Chernyshev V.M., J. Org. Chem., 2015, 80, 10694 (doi:10.1021/acs.joc.5b01908).
- [7] Chernyshev V.M., Pyatakov D.A., Astakhov A.V., Sokolov A.N., Fakhruddinov A.N., Rybakov V.B., Chernyshev V.V., Tetrahedron, 2015, 71, 6259 (doi:10.1016/j.tet.2015.06.059).
- [8] Astakhov A.V., Khazipov O.V., Degtyareva E.S., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., Organometallics, 2015, 34, 5759 (doi:10.1021/acs.organomet.5b00856).

## Электрохимически индуцированные процессы C(sp<sup>2</sup>)-H замещения в синтезе фосфор- и фторорганических соединений с участием металлокомплексов как направление «зеленой химии»

*Будникова Ю.Г.*

ФГБУН Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова  
КазНЦ Российской академии наук, e-mail: yulia@iorp.ru

Новые методы, которые позволяют вводить фтор- или фосфорсодержащие синтоны в молекулу на поздней стадии синтеза, крайне необходимы. Реакции сочетания, катализируемые металлами и их комплексами, значительно облегчают получение фтор- или фосфорорганических соединений; однако их сравнительно немного. Достижение региоселективности реакций C-H-функционализации является серьезной проблемой. Мы предлагаем одностадийный каталитический метод введения фтор- и фосфорсодержащих функциональных групп в различные соединения с C(sp<sup>2</sup>)-H связями, индуцированного электрохимическим восстановлением или окислением металлокомплексов в мягких условиях. Каталитически активная форма металла генерируется и регенерируется на электроде без специально добавленных восстановителей (или окислителей). Целью исследований является разработка способа функционализации как простых аренов, так и более сложных субстратов (кофеин, фенилпиридин, и т.д.) при использовании перфторалкилиодидов, R<sub>F</sub>-карбоновых кислот и диалкилфосфитов в качестве R<sub>F</sub>- и R-прекурсоров, а также доступных и нетоксичных соединений железа, серебра и других металлов в качестве катализаторов. Показаны возможности и преимущества направленного металл-индуцированного ароматического C-H-фторалкилирования, фосфорилирования и других реакций.



Благодарность – работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-23-00016).



## На пути создания новых методов химического анализа веществ и материалов

Золотов Ю.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

На базе главным образом исторического материала охарактеризована общая методология создания новых методов анализа, которая может направлять разработку оригинальных методов и нестандартных подходов к количественному химическому анализу (статья 2016 г.). Предложены новые приемы динамического сорбционного концентрирования микроколичеств веществ для последующего определения их концентрации спектроскопическими методами (монография 2016 г.). Использование сорбционного концентрирования, в том числе с активным участием наночастиц, позволило разработать высокочувствительные способы определения содержания многочисленных биоактивных веществ в пищевых продуктах, в ряде экологических и технологических объектов (серия статей). Среди них оригинальный метод определения сульфаниламидов (добавки к кормам) в молоке фактически без всякой пробоподготовки (2016 г.). Созданы приемы концентрирования и количественного определения ряда веществ, в том числе медицинского применения, с использованием новых материалов, полученных золь-гель технологией; разработан метод синтеза кремний-титановых ксерогелей, с использованием которых созданы методы определения ряда биоактивных веществ (статьи, готовится монография). Ионные жидкости послужили основой для разработки новых ионселективных электродов. Предложен вариант метода «возникающего растворителя» (ионная жидкость образуется *in situ*, статья в ДАН 2016 г.). Усовершенствован метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением; для улучшения метрологических характеристик метода предложено применять неводные суспензии твердых тел (серия публикаций, в т.ч. в ДАН). Существенное продвижение в улучшении и рациональном использовании нескольких оптических спектрометрических методов обеспечило решение ряда актуальных задач, например при изучении наноалмазов (несколько публикаций в международных журналах).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00012.

## Металлсодержащие молекулярные и супрамолекулярные архитектуры как прекурсоры для направленного получения функциональных материалов и покрытий

Зорина-Тихонова Е.Н., Бажина Е.С., Фомина И.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А., *Еременко И.Л.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: ilerem@igic.ras.ru

Возможность совмещения в одной молекуле двух и более ионов металлов различной природы представляет особый интерес для различных областей фундаментальной и прикладной химии, поскольку гетерометаллические соединения могут проявлять уникальные каталитические, фотофизические, магнитные свойства, а также могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении сложных оксидов. Для синтетической химии так же важны разработки устойчивых металлсодержащих фрагментов, взаимодействие которых с мостиковыми молекулами позволяет формировать полимерные структуры.

В рамках настоящего проекта были синтезированы несколько типов координационных соединений, представляющих интерес в различных областях исследований. Получены гетерометаллические комплексы состава  $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ),  $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{Fe}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{HPiv})_2]$ . Показано, что комплексы  $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) при разложении в атмосфере воздуха формируют соответствующие ферриты, при этом отжиг образцов в объеме приводит к образованию наноразмерных ферритов, размер которых регулируется температурой и временем выдержки.

Были разработаны методики синтеза молекулярных  $3d-4f$  карбоксилатных комплексов. Возможность варьирования как природой  $3d$ , так и  $4f$  металла в рамках изоструктурных соединений позволяет выделять комплексы с различными функциональными свойствами: фотолюминесценция в видимой области для соединений  $\{\text{Zn-Ln}\}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) или магнитоактивные комплексы в случае  $\{\text{M-Ln}\}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) [1,2]. Исследование термического поведения  $3d-4f$  комплексов продемонстрировало принципиальную возможность получения перовскитоподобных кобальтатов и никелатов в результате термораспада координационных гетерометаллических соединений.

С использованием анионного  $\{\text{Cu}(\text{R}_2\text{mal})_2\}^{2-}$  в реакциях с солями щелочных, щелочноземельных и переходных металлов были разработаны методики синтеза гетерометаллических структур различного типа ( $\{\text{Li-Cu}\}$ ,  $\{\text{Na-Cu}\}$ ,  $\{\text{K-Cu}\}$ ,  $\{\text{Ba-Cu}\}$ ,  $\{\text{K-Mg-Cu}\}$ ,  $\{\text{K-Ni-Cu}\}$ ,  $\{\text{K-Co-Cu}\}$ ) [3]. В рамках исследования изучено влияние природы углеводородного заместителя в дианионе  $\text{R}_2\text{mal}^{2-}$  на архитектуру образующихся продуктов реакции в системе  $\text{CuSO}_4\text{-Ba}(\text{R}_2\text{mal})$ , где  $\text{R}_2\text{mal}^{2-}$  – анион 1,1-циклопропандикарбоновой ( $\text{H}_2\text{Cpdc}$ ), 1,1-циклобутандикарбоновой ( $\text{H}_2\text{Cbdc}$ ) или бутилмалоновой ( $\text{H}_2\text{Vimal}$ ) кислоты. По результатам термического разложения показано, что стехиометрические  $\{\text{Ba-Cu}\}$  комплексы полимерного строения являются хорошими прекурсорами для синтеза купрата бария,  $\text{BaCuO}_2$ , который образуется при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

Изучены процессы взаимодействия трехъядерных катионных комплексов с металлоостом  $\{\text{Fe}_3\text{O}^+\}$  с монослоевыми частицами  $\text{MoS}_2$  в водно-органических дисперсиях, полученных расслаиванием кристаллов  $\text{LiMoS}_2$ , и показано, что трансформированные катионы встраиваются в слоистые структуры, образованные при сборке слоев  $\text{MoS}_2$  в частицы. Эти структуры построены из пакетов, имеющих толщину 4-6 нм, и состоящих из монослоев  $\text{MoS}_2$ , чередующихся в случае пиридин-бетаиновых комплексов с гостевыми слоями толщиной  $\sim 0.4-0.5$  нм. Процесс встраивания комплексных катионов сопровождается вытеснением значительной части (до 90%) органических лигандов из координационной сферы металлов и формированием металлоксидных нанокластеров, распределенных по поверхности пакетов  $\text{MoS}_2$ . Найдено, что термическая обработка полученных образцов с целью удаления оставшихся органических фрагментов, связанных с атомами  $\text{Fe}(\text{III})$  в кластерах, внедренных в межслоевое пространство  $\text{MoS}_2$ , приводит к формированию новой оксидной фазы (новых нанокластеров), распределенной в межслоевом пространстве дисульфида

молибдена. Изучение магнитных свойств полученных новых композитов показало, что магнитное поведение полученных материалов соответствует парамагнитным системам с преобладающими антиферромагнитными взаимодействиями.

**Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 14-23-00176).**

Публикации по гранту

[1] А.Е. Гольдберг, С.А. Николаевский, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, Координационная химия, 2015, том 41, № 12, 707–717 (DOI: 10.7868/S0132344X15120014).

[2] А.А. Сидоров, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, Н.В. Гоголева, С.А. Николаевский, И.Л. Еременко, Координационная химия, 2016, том 42, № 10, 581–595. (DOI: 10.7868/S0132344X16100030).

[3] Zh.V. Dobrokhotova, N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin, V.V. Chernyshev, A.L. Emelina, M.A. Bukov, A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Sidorov, A.S. Bogomyakov, M.L. Kovba, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 3116–3127 (DOI: 10.1002/ejic.201500243).

[4] A.S. Golub, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrokhotova, A.E. Baranchikov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, Materials Chemistry and Physics, 2016, in press (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.001).

## Инновационные нефтепромысловые реагенты и технологии для нефтегазовой промышленности

*Докичев В.А.<sup>1,3</sup>, Нифантьев Н.Э.<sup>2</sup>, Телин А.Г.<sup>1</sup>, Томилов Ю.В.<sup>2</sup>,  
Алимбекова С.Р.<sup>1</sup>, Волошин А.И.<sup>1</sup>, Манауре Д.А.<sup>1,4</sup>, Мачадо Р.А.<sup>4</sup>, Фахреева А.А.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, ул.Карла Маркса 12, г. Уфа, 450008; эл. почта: dokichev\_vl@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991

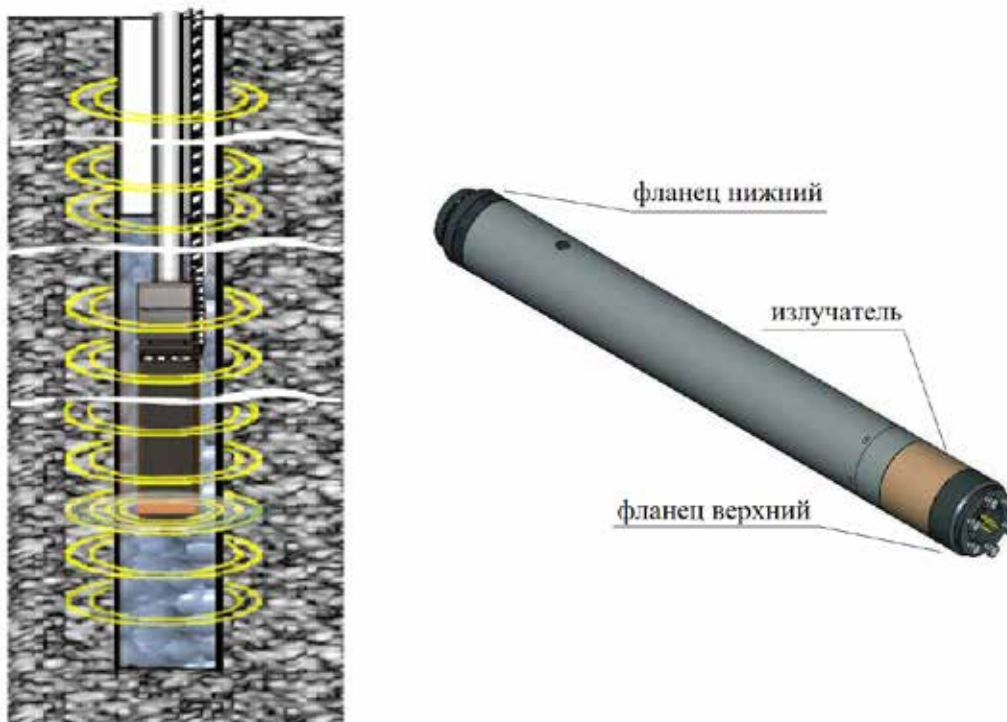
<sup>3</sup>Уфимский Институт химии РАН, проспект Октября 71, г. Уфа, 450054

<sup>4</sup>Venezuelan Institute of Scientific Researches, Caracas 1020-A, San Antonio de los Altos, Miranda State, Bolivarian Republic of Venezuela

Современные тенденции развития в области добычи нефти и газа, а также рационального природопользования, диктуют необходимость создания «зеленых» нефтепромысловых реагентов, применение которых существенно снижет отрицательное воздействие на окружающую среду. Одним из приоритетных направлений, развиваемых в последнее время, является как разработка экологически безопасных «зеленых» реагентов, так и применение их в совокупности с технологией управления свойствами водонефтяных дисперсных систем с использованием комбинированного действия химических реагентов и физических полей, что позволит создать научные основы новых «зеленых» технологий для разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений. Особенно это актуально для районов Крайнего Севера и Арктической зоны, экосистема которых в высшей степени чувствительна к антропогенному воздействию и очень медленно восстанавливается после неразумного вмешательства. Среди многообразия органических природных соединений полисахариды представляют самую внушительную по своей биомассе природную «продукцию», которая признана в целом безопасной для окружающей среды. Полисахариды обладают уникальными физико-химическими характеристиками и на их основе могут быть созданы новые высокоэффективные «зеленые» нефтепромысловые реагенты [1].

В рамках настоящего проекта разработана методология целенаправленного получения природных углеводов и их производных как путем выделения из растительного сырья, так и синтетических трансформаций с использованием методов карбоксиметилирования, фосфорилирования, сульфатирования, и переэтерификации [2-5]. Для получения практически ценного лигнана (-)-секоизоларицирезинола, перспективного в качестве «зеленого» природного бактерицида для нефтепромысловой химии, создан эффективный метод выделения этого соединения из экстракта древесины хвойных пород деревьев [2]. На основе производных природных полисахаридов разработаны новые нефтепромысловые реагенты, которые являются высокоэффективными «зелеными» ингибиторами солеотложения и гидратообразования [1,4]. Предлагаемые реагенты в результате специфической адсорбции на формирующихся гранях образующихся кристаллов ингибируют процессы агрегации, агломерации и солеотложения карбонатов и сульфатов кальция, бария и стронция и приводят к образованию полиморфных кристаллических форм. Обнаружено, что при одновременном воздействии полисахаридов и электромагнитного поля на процесс кристаллизации солей кальция, бария и стронция наблюдается практически важный синергетический эффект, приводящий к образованию наноразмерных кристаллов. Для выполнения работ по рекультивации буровых шламовых амбаров разработана новая технология переработки отходов бурения с применением углерод-кремнезёмного сорбента и консорциума естественных (природных) нефтеокисляющих микроорганизмов, характерных для данного региона [6].

Экспериментальные исследования по влиянию низкочастотного электромагнитного поля на процесс термохимического обезвоживания нефтяных эмульсий показали, что воздействие поля усиливает действие деэмульгаторов - ускоряет процесс разрушения обратных эмульсий, а также способствует более глубокому разделению эмульсий на фазы при меньшей дозировке деэмульгатора.



**Рис. 1.** Новый электромагнитный резонансно-волновой комплекс.

Результаты исследований по влиянию электромагнитного поля на процесс кристаллизации  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  легли в основу разработки резонансно-волнового комплекса, предназначенного для защиты погружного оборудования от солеотложений путем генерирования в скважинном пространстве электромагнитного поля.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения электромагнитных полей и полисахаридов для управления осложнениями при добыче нефти и разделении водонефтяных систем.

**Благодарность.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-33-00022).

Публикации по гранту

[1] Докичев В.А., Коптяева Е.И., Ишмуратов Ф.Г., Алимбекова С.Р., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Нефтяное хозяйство, 2016, 92.

[2] Яшунский Д.В., Меньшова В.М., Цветкова Д.Е., Цветков Ю.Е., Бельков А.А., Васяров Г.Г., Титов Е.В., Пименов А.В., Онучин А.А., Томилов Ю.В., Докичев В.А., Нифантьев Н.Э., Известия АН. Сер. хим., 2014, 2571 (doi: 10.1007/s11172-014-0780-7).

[3] Badamshin A.G., Spirikhin L.V., Salikov R.F., Dokichev V.A., Tomilov Yu.V., Mendeleev Commun., 2015, 25, 438 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.013).

[4] Ишмуратов Ф.Г., Коптяева Е.И., Волошин А.И., Телин А.Г., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А., Журн. приклад. хим., 2015, 88, 1672 (doi: 10.1134/S10704272150120026).

[5] Ишмияров Э.Р., Рахимова Н.Т., Латыпова Д.Р., Спирихин Л.В., Абдуллин М.И., Докичев В.А., Журн. орган. хим., 2015, 51, 1803 (doi: 10.1134/S1070428015120192).

[6] Латыпова Д.Р., Бадамшин А.Г., Кулешов С.П., Тимашев Э.О., Кульницкий Б.А., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А., Журн. приклад. хим., 2015, 88, 1282 (doi: 10.1134/S1070427215090074).

## Новые функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений

*Койфман О.И., Агеева Т.А.*

Институт химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, president@isuct.ru

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения (ТПМГЦ) – порфирины, азапорфирины, фталоцианины и их аналоги – обладают комплексом уникальных свойств, определяющих их функциональную активность в каталитических фотохимических, электрохимических, биологических процессах. Однако их потенциальные возможности в полной мере могут быть реализованы только в составе функциональных материалов.

В докладе обсуждаются методы направленного синтеза и функционализации ТПМГЦ и их металлокомплексов с целью получения исходных структурных единиц для создания на их основе гибридных и композиционных материалов, а также способы включения их в полимерную матрицу.

С целью получения функциональных полимерных материалов использованы методы полимераналогичных превращений, ковалентной и координационной иммобилизации тетрапиррольных макрогетероциклических соединений на полимеры-носители в растворах и твердой фазе; сополимеризации винилсодержащих порфиринов с виниловыми мономерами, анализ-зависимой самосборки порфириновых наночастиц в процессе формирования размерно-селективных полимерных мембран.

Обсуждаются методические приемы получения металлоорганических каркасных соединений (МОКС) на основе терефталевой кислоты с металлопорфиринами или металлфталоцианинами, содержащими в своем составе функциональные группы, придающие им способность к «встраиванию» в состав МОКС.

Реализация предложенных методических подходов открывает возможности создания новых материалов на базе ТПМГЦ: катализаторов многих практически важных процессов, материалов медицинского и сельскохозяйственного назначения, материалов для разделения структурно близких соединений, оптических лимитеров, фотосенсибилизаторов, преобразователей солнечной энергии, оптохемосенсорных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

## Ионная проводимость в твердых сольватированных системах

*Добровольский Ю. А., Шмыглева Л. В., Сангинов Е. А.*

ИПХФ РАН, пр-т акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, 142432;

эл. почта: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

В последнее время синтез, изучение свойств и механизмов проводимости в новых материалах, способных к быстрому ионному переносу при температурах, близких к обычным земным (от -60 до +60 С), приобретают все большую популярность. В первую очередь это связано с большой практической востребованностью таких материалов: они являются основой нового поколения электрохимических устройств различного типа (аккумуляторов, суперконденсаторов, топливных элементов, химических сенсоров). Однако большинство работ в этом направлении носит эмпирический характер. Это связано с трудностью описания ионного переноса в таких материалах.

Если при высоких температурах ионный перенос связан с быстрым образованием и движением дефектов по поверхности и в объеме твердого тела, то при низких температурах эти процессы заторможены. В отличие от жидких электролитов, где перенос перенос в разбавленных растворах происходит практически в непрерывной среде и определяется динамикой построения и разрушения сольватной оболочки, в твердых телах перенос осуществляется в условиях небольшого количества сольватирующего агента и отягощается сильными химическими взаимодействиями между движущимися ионами и неподвижной частью электролита.

Целью работы являлось создание новых твердых ионных проводников на основе аморфных полимеров, кристаллических органических и неорганических соединений, экспериментальной и теоретическое выяснение особенностей ионного транспорта в таких системах.

Ранее нами были впервые обнаружен новый класс протонных проводников на основе каликсаренсульфокислот. Они представляют слоистые соединения, состоящие из слабо связанных между собой органических (анионы) и неорганический (протоны и вода) слоев. Эти соединения не только представляют собой хорошую модель для изучения протонного переноса, но и обладают высокими термической устойчивостью и проводимостью. Кроме того, они являются хорошими объектами для направленного изучения влияния допирования отдельно органического и неорганического слоев слоев на процессы ионного транспорта.

Были исследованы зависимости транспортных параметров от структуры органического слоя: варьировались размеры цикла (4, 6, 8) каликсаренсульфокислоты и расстояние между анионами кислот путем введения заместителей различного размера. Было показано, что подобные модификации практически не влияют на процессы ионного транспорта. Замещение части протонов в неорганическом слое на ионы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) приводит к некоторому уменьшению проводимости за счет уменьшения носителей заряда, но общие закономерности протонного переноса остаются сходными с кислотами. Введение органических кислот ( $CX_3COOH$ ,  $X = H, F, Cl$ ) в каликсарены приводит к получению кристаллических соединений типа «гость-хозяин» в соотношении 1:1 двух различных типов. В одних случаях кислоты попадают только в неорганический слой, увеличивая количество переносимых зарядов, но не влияя на общие закономерности переноса, в другом кислоты связываются с фенольными группами органического слоя, образуя новый канал протонного переноса. В этом случае при низких степенях сольватации и более высоких температурах сохраняется высокая протонная проводимость. Аналогично может протекать и образование супрамолекулярных комплексов между неорганическими кислотами ( $HClO_4, H_2SO_4, H_3PO_4$ ) и каликсаренсульфокислотами. Во всех этих случаях определяющим является не сила кислоты-«гостя», а положение ее в структуре. Попытки получить комплексы «гость-гозяин» с соединениями с крупными высокосимметричными анионами (типа гетерополисоединений) к успеху не привели, однако, пока не удалось получить целый ряд композитных материалов, где каликсаренсульфокислоты аморфизируются на поверхности гетерополикислот, модифицируя их

поверхностные свойства.

Отдельным результатом является наблюдение со-катионного транспорта в протонных проводниках. Так, подвижность  $\text{Li}^+$  ионов в некоторых кристаллических проводниках оказывается соизмеримой с протонной. Это открывает путь к созданию принципиально новых материалов для электрохимических устройств. Начатые исследования по замене воды на другие сольватирующие агенты в аморфных и кристаллических проводниках подтверждают эти предположения.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 14-23-00218**

Публикации по гранту

- [1] Шмыглева Л.В., Сангинов Е.А., Каюмов Р.Р., Укше А.Е., Добровольский Ю.А., *Электрохимия*, 2015, 51, 5, 540-544.
- [2] Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Добровольский Ю.А., *Электрохимия*, 2015, 51, 6, 636-640.
- [3] Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А., *Электрохимия*, 2015, Т 51, 10, 1115-1120.
- [4] Добровольский Ю.А., Чикин А.И., Сангинов Е.А., Чуб А.В., *Альтернативная энергетика и экология*, 2015, 4, 22-45.
- [5] Т. С. Зюбина, Л. В. Шмыглева, Р. В. Писарев, А. С. Зюбин, А. В. Писарева, Ю. А. Добровольский, В. М. Волохов, *Известия Академии наук. Серия химическая*, № 11, 2632-2641
- [6] Emil F. Abdrashitov, Dina A. Kritskaya, Veslav C. Bokun, Ardalion N. Ponomarev, Ksenia S. Novikova, Evgeny A. Sanginov, Yury A. Dobrovolsky, *Solid State Ionics*, 286, 135–140 (doi: 10.1016/j.ssi.2016.01.025)
- [7] Alexey Tarasov, Anton Minnekhanov, German Trusov, Elizaveta Konstantinova, Alexandr Zyubin, Tatiana Zyubina, Alexey Sadovnikov, Yury Dobrovolsky, Eugene Goodilin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 18663–18670.
- [8] Lyudmila Leonova, Lyubov' Shmygleva, Alexander Ukshe, Alexey Levchenko, Anton Chub, Yury Dobrovolsky, *Sensors and Actuators B*, 230, 470–476.



## Направленное конструирование полифармакофорных нейропротекторных соединений

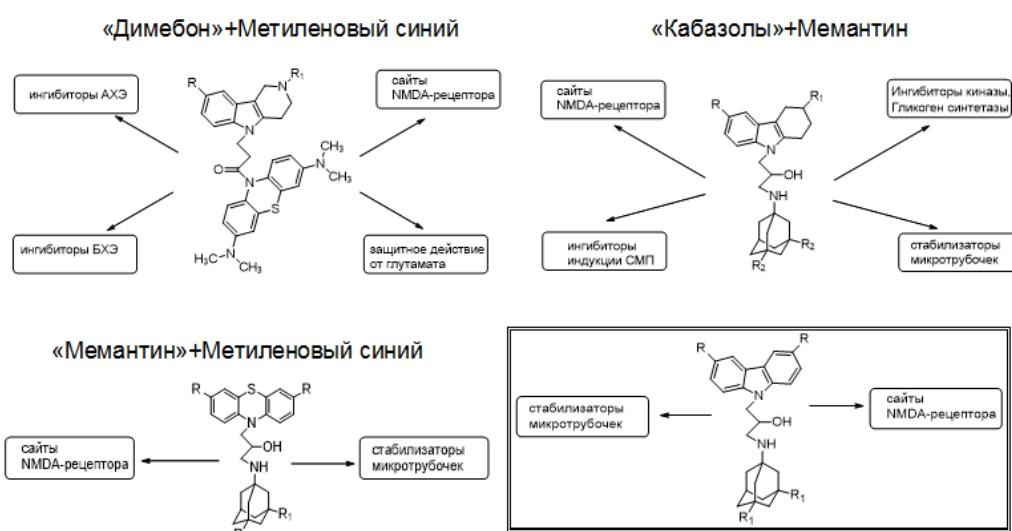
*Бачурин С.О., Соколов С.О., Григорьев В.В., Махаева Г.Ф., Шевцова Е.Ф., Аксиненко А.Ю.*

Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Северный проезд, 1. эл. почта: bachurin@ipac.ac.ru

Анализ современных подходов к поиску и созданию новых эффективных средств для лечения нейродегенеративных заболеваний позволяет выявить следующие основные тенденции: это направленное конструирование препаратов, действующих на основные стадии патогенеза заболевания – т.н. «болезнь-модифицирующих лекарств», и создание «мультицелевых препаратов», действующих одновременно на несколько молекулярных мишеней, участвующих в патогенезе заболевания.

Нами разработан синтетический алгоритм конъюгирования нескольких фармакофорных лигандов, действующих на ключевые стадии патогенеза ряда нейродегенеративных заболеваний. Получены разнообразные конъюгаты карбазолов и гамма-карболинов с феноли-азинами и аминокетонами. Выявлен ряд оригинальных структур, проявляющих нейропротекторные и когнитивно-стимулирующие свойства, которые можно рассматривать как основу новых лекарств для лечения широкого спектра нейродегенеративных болезней.

### Обнаруженные виды биологической активности у конъюгатов фармакофоров



**Предполагается начать доклинические испытания в 2017г.**

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00160.**

Основные публикации по гранту

- [1] Makhaeva G.F., Lushchekina S.V., Boltneva N.P., Sokolov V.B., Grigoriev V.V., Serebryakova O.G., Vikhareva E.A., Aksinenko A.Yu., Barreto G.E., Bachurin S.O., Aliev G., Sci. Rep., 2015, 13164 (doi: 10.1038/srep13164).
- [2] Ustyugov A., Shevtsova E., Bachurin S., Mol. Neurobiol., 2015, 970 (doi: 10.1007/s12035-015-9249-4).
- [3] Бачурин С.О., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В., Габрельян А.В., Григорьев В.В., Изв. АН. Сер.хим. 2015, 1354 (doi: 10.1007/s11172-015-1017-0).
- [4] Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В., Григорьев В.В., Габрельян А.В., Бачурин С.О., Изв. АН. Сер. хим., 2015, 718 (doi: 10.1007/s11172-015-0925-3).
- [5] Neganova M.E., Klochkov S.G., Afanasieva S.V., Serkova T.P., Chudinova E.S., Bachurin S.O., Reddy V.P., Aliev G., Shevtsova E.F., CNS Neurol. Disord. Drug Targets, 2016, 15, 102.
- [6] Ustyugov A., Shevtsova E., Barreto G.E., Ashraf G.M., Bachurin S.O., Aliev G., Curr Med Chem., 2016, 23, 999 (doi: 10.2174/0929867323666160804122746).
- [7] Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В., Журн. общ. химии, 2016, 86, 1827 (doi: 10.1134/S1070363216080089).
- [8] Ustyugov A.A., Bovina E.V., Bachurin S.O., Med. Res. Rev. 2016, (in press)

## Дизайн функциональных наноматериалов: явления самоорганизации 3D наноструктур и нанокомпозитов в оксидных системах

Цыбуля С.В.

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: sergey.tsybulya@yandex.ru

Порошковые высокодисперсные и наноструктурированные системы представляют собой важнейший класс материалов разнообразного функционального назначения. Фундаментальный интерес к нанопорошкам определяется их необычным строением и свойствами, отличными от массивных аналогов; прикладной – их практической значимостью: это магнитные материалы, адсорбенты, катализаторы, добавки для модифицирования металлических сплавов, полимеров, защитных покрытий, носители лекарственных препаратов и многое другое. Актуальной проблемой является разработка общих подходов к синтезу функциональных материалов с регулируемой наноструктурой. Это предполагает знание механизмов формирования наноструктур, понимание физико-химических явлений, приводящих к самоорганизации наноструктурированных состояний в тех или иных условиях синтеза или дополнительного воздействия. Ключевая идея, положенная в основу проекта, состоит в том, что наноструктуры различного типа можно рассматривать как один из структурных механизмов стабилизации неравновесных состояний.

Наноструктурированные формы оксида алюминия являются одним из основных классов объектов исследования в настоящем проекте. Причиной термической устойчивости низкотемпературных форм оксида алюминия является их специфическая наноструктура. При одинаковом химическом составе и атомной структуре дефектной шпинели, наночастицы различных низкотемпературных форм различаются габитусом (типом граней, выходящих на поверхность) и способами стыковки друг с другом. В ходе выполнения проекта предложены конкретные модели наноструктур для различных форм низкотемпературных оксида алюминия и рассмотрены механизмы реализации нестехиометрии. Выполнены исследования, направленные на поиск возможностей регулирования наноструктуры метастабильных форм оксида алюминия за счет формирования гидроксидных фаз-предшественников с определенной морфологией частиц и за счет их химического модифицирования [1]. Модифицирование различными добавками может быть как способом создания наноструктур определенного типа, так и способом их дополнительной стабилизации в отношении термического воздействия.

Помимо различных форм оксида алюминия изучались близкие по структуре фазы оксида галлия. Для  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с размерами кристаллитов менее 2 нм впервые методом DFA (Debye Function Analysis) выполнено моделирование дифракционной картины и уточнена атомная структура [2].

Комплексные исследования сложных оксидов переменного состава, относящихся к структурным типам шпинели, перовскита, флюорита позволили уточнить границы их стабильности при варьировании температуры и состава газовой среды и определить условия, при которых происходит расслоение исходных твердых растворов с образованием наногетерогенных состояний различного типа [3-5].

Интереснейшим объектом исследований являются марганецсодержащие двойные оксиды со структурой шпинели. Способность марганца менять степень окисления приводит к тому, что эти оксиды достаточно легко присоединяют и теряют кислород при определенных температурах. Следствием этого является расслоение в определенных условиях исходных гомогенных фаз с образованием наногетерогенных состояний. Получены новые данные об условиях, при которых идут процессы расслоения исходных твердых растворов и самоорганизация наноструктур различного типа. Исследованы режимы, приводящие к различным механизмам образования наноструктурированных состояний – спинодальному распаду в объеме частиц и зародышеобразованию на поверхности исходных фаз [3].

Для твердых растворов со структурой перовскита впервые изучены условия образования на-

ночастиц простых оксидов на поверхности частиц перовскита в средах с пониженным парциальным давлением кислорода [4].

С применением современных методик рентгеноструктурного анализа нанокристаллов, таких как метод моделирования одномерно разупорядоченных структур и метод DFA, выполнены исследования 3D наноструктур сложных оксидов  $Mg(Ni):Al(Ga)=2-4$  [6], характеризующихся наличием когерентно стыкующихся блоков со структурой периклаза и перовскитоподобных стронциевых ферритов  $SrFe_{1-y}M_yO_{2.5+x}$  ( $M=V, Mo, Y; 0 \leq x \leq 0.2$ ) [7].

В целом в результате выполнения проекта получены обширные фундаментальные знания, расширяющие представления о стабилизирующей роли наноструктуры и закономерностях самоорганизации наноструктур, являющиеся основой для целенаправленного синтеза наноструктурированных материалов, и в первую очередь, представляющих интерес для гетерогенного катализа.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00037.**

Публикации по гранту

- [1] Pakharukova V. P., Shalygin A. S., Gerasimov E. Yu., Tsybulya S. V., Martyanov O. N. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 233, 294-302 (doi: 10.1016/j.jssc.2015.11.007).
- [2] Nikulina Olga, Yatsenko Dmitry, Bulavchenko Olga, Zenkovets Galina and Tsybulya Sergey. *Zeitschrift fuer Kristallography*, 2016, 231, 261, (doi: 10.1515/zkri-2015-1895).
- [3] Cherepanova S.V., Bulavchenko O.A., Gerasimov E.Yu., Tsybulya S.V.. *CrystEngComm*. 2016. 18. 3411, (doi: 10.1039/C6CE00626D).
- [4] Gerasimov E.Yu., Tsybulya S.V., Isupova L.M. , *Materials Research Bulletin*, 2015, 70, 291, (doi: 10.1016/j.materresbull.2015.04.041).
- [5] Bulavchenko O. A., Vinokurov Z. S., Afonassenko T. N., Tsybul'nikov P. G., Tsybulya S. V., Saraev A. A., Kaichev V. V., *Dalton Transactions*, 2015, 44. 15499. (doi: 10.1039/c5dt01440a).
- [6] Cherepanova S. V., Leont'eva N. N., Arbusov A. B., Drozdov V. A., Belskaya, Antonicheva N. V., *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 225, 417, (doi: 10.1016/J.JSSC.2015.0. B..01.022).
- [7] Ancharova U. V., Cherepanova S. V. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015 , 225, 410,-(doi: 10.1016/j.jssc.2015.01.021).



# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

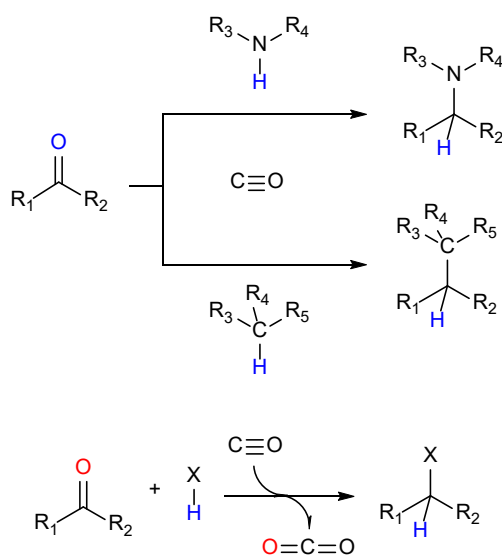
## Уникальные возможности для синтеза аминов, нитрилов, карбоновых кислот и их эфиров с сохранением функциональных и защитных групп

*Чусов Д.А., Афанасьев О.И., Рунихина С.А., Цыганков А.А., Ягафаров Н.З., Перекалин Д.С.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, г. Москва, 119991; эл. почта: chusov@ineos.ac.ru

Согласно концепции экономии атомов при проведении химических процессов необходимо стремиться тому, чтобы все атомы исходных веществ переходили в целевые продукты. Для реализации этой концепции необходимо разработать высокоэффективные каталитические реакции создания связей C–C и C–N, позволяющие конструировать сложные органические структуры из простых фрагментов. При этом для промышленного применения важно использовать максимально простые и дешевые реагенты.

Нам удалось создать каталитические системы позволяющие применять в качестве доступного и селективного восстановителя угарный газ. В результате были разработаны общие методы синтеза аминов, нитрилов, карбоновых кислот и их эфиров, с высокой толерантностью к функциональным и защитным группам. Так, в реакции восстановительного аминирования предложенный нами подход оказался более селективным, чем классический мягкий восстановитель цианоборгидрид натрия. Кроме того, такой подход позволил нам получить ряд стерически затрудненных аминов, которые широко применяются в промышленном синтезе и в целом ряде лекарственных препаратов.



**Рис. 1.** Общая схема восстановительного присоединения с использованием угарного газа в качестве восстановителя.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10393.

Публикации по гранту

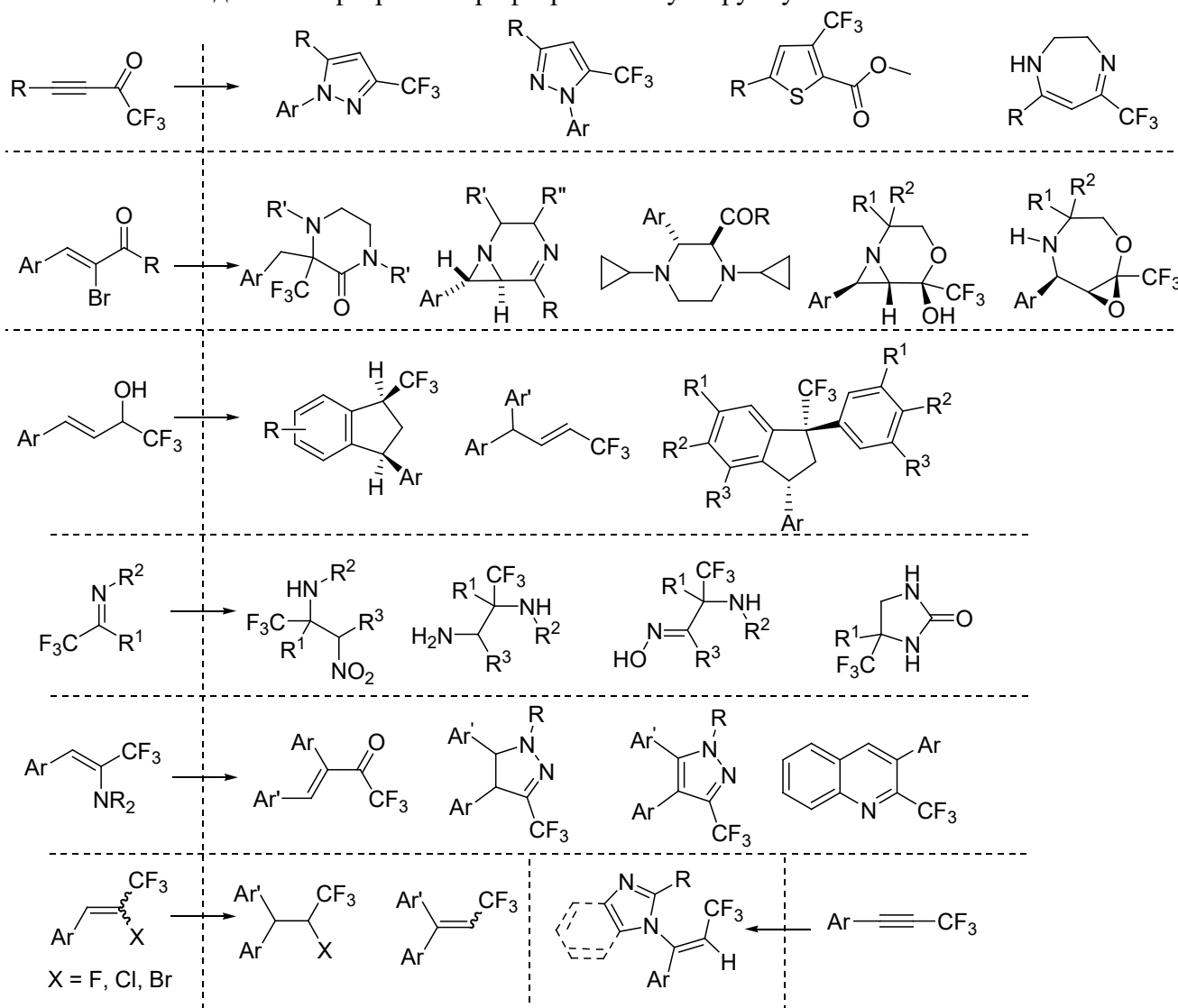
[1] Shvydkiy N.V., Trifonova E.A., Shved A.M., Nelyubina Y.V., Chusov D., Perekalin D.S., Kudinov A.R., Organometallics, 2016, ASAP (doi: 10.1021/acs.organomet.6b00539).

## Фторсодержащие алкены и ацетилены в направленном синтезе новых физиологически активных веществ и материалов

*Ненайденко В.Г., Музалевский В.М., Шастин А.В.*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 119991 Москва, E-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Фтор, как элемент, занимает особое положение в современной химии. В настоящее время химия фторсодержащих соединений является ключевым направлением неорганической химии и в особенности органической химии. Введение фтора в целевую молекулу может заметно повлиять на связывание с необходимыми рецепторами, повысить стабильность метаболизма и проницаемость мембран. Мощный электроноакцепторный характер фтора используется для изменения рKa функциональных групп, в частности, основности аминов, и является важным инструментом управления физико-химическими свойствами. Фтор также оказывает влияние на конформационные свойства соединений, что имеет большое значение и может быть использовано в стратегическом плане при создании новых лекарств. Около 25% новых лекарств и агрохимикатов содержат в своем составе хотя бы один атом фтора или трифторметильную группу.



В рамках проекта разработаны методы получения практически значимых соединений разных классов: фторсодержащих гетероциклов ряда пиразола, пиперазина, имидазола, хинолина, морфолина, оксазепана, тиофенадиазепина, а также фторированных алкенов и производных

индана. Данный подход позволяет разработать новые методы получения уже известных лекарств, синтезировать фторсодержащие аналоги лекарственных препаратов, а также получить новые фторсодержащие материалы.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00083.

Публикации по гранту

- [1] A. N. Kazakova, R. O. Iakovenko, I. A. Boyarskaya, V. G. Nenajdenko, A. V. Vasilyev, *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 9506–9517. (doi 10.1021/acs.joc.5b01398).
- [2] I. V. Kutovaya, O. I. Shmatova, V. M. Tkachuk, N. V. Melnichenko, M. V. Vovk, V. G. Nenajdenko, *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 6749–6761. (doi 10.1002/ejoc.201500898).
- [3] V. M. Muzalevskiy, A. V. Shastin, A. D. Demidovich, N. G. Shikhaliev, A. M. Magerramov, V. N. Khrustalev, R. D. Rakhimov, S. Z. Vatsadze, V. G. Nenajdenko, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2015, 11, 2072–2078. (doi 10.3762/bjoc.11.223).
- [4] R. O. Iakovenko, A. N. Kazakova, V. M. Muzalevskiy, A. Y. Ivanov, I. A. Boyarskaya, C. Andrea, P. Vanessa, G. Jürg, K. Mikhail, G. L. Starova, A. A. Zolotarev, M. S. Avdontceva, V. G. Nenajdenko, and A. V. Vasilyev, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 8827–8842. (doi 10.1039/C5OB01072A).
- [5] V. M. Muzalevskiy, Yu. A. Ustynyuk, I. P. Gloriosov, V. A. Chertkov, A. Yu. Rulev, E. V. Kondrashov, I. A. Ushakov, A. R. Romanov, V. G. Nenajdenko, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 16982–16989. (doi 10.1002/chem.201502706).
- [6] V. G. Nenajdenko V. M. Muzalevskiy, A. V. Shastin, *Chemical Reviews*, 2015, 115, 973–1050. (doi 10.1021/cr500465n)
- [7] V. M. Muzalevskiy, A. Yu. Rulev, E. V. Kondrashov, A. R. Romanov, I. A. Ushakov, V. G. Nenajdenko, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 2016, 1612–1618. (doi 10.1002/ejoc.201501584).
- [8] Sandzhieva M. A., Ryabukhin D. S., Muzalevskiy, V. M., Grinenko E. V., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V., *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 1129–1132. (doi :10.1016/j.tetlet.2016.01.099).
- [9] Sandzhieva M.A., Kazakova A. N., Boyarskaya I. A., Ivanov A. Y., Nenajdenko V. G., Vasiliev A. V., *J. Org. Chem.* 2016, 81, 5032–5045. (doi: 10.1021/acs.joc.6b00419).
- [10] B. A. Trofimov, L. V. Andriyanokova, L. P. Nikitina, K. V. Belyaeva, A. G. Mal'kina, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, V. B. Kobychyev, V. M. Muzalevskiy, V. G. Nenajdenko, *J. Fluorine Chem.*, 2016, 157–163 (doi: 10.1016/j.jfluchem.2016.06.013).

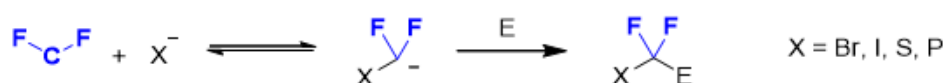
## Карбанионные интермедиаты на основе дифторкарбена

*Дильман А.Д., Левин В.В., Панферова Л. И., Земцов А.А., Цымбал А.В., Трифионов А.Л.*

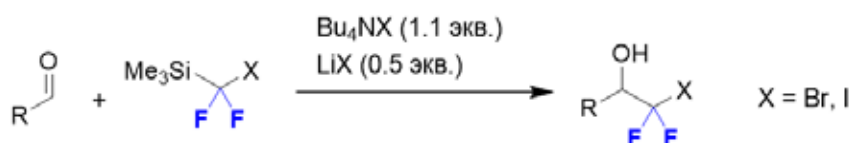
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: dilman@ioc.ac.ru

Фторорганические соединения находят очень широкое применение в медицинской химии, поэтому актуальной задачей является развитие методов их получения.

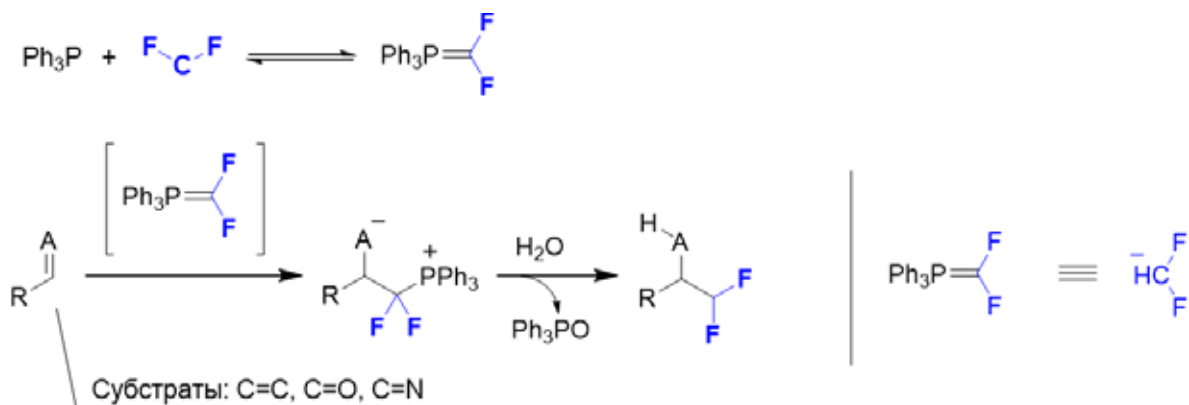
Нами предложен подход к генерации карбанионных интермедиатов за счет взаимодействия гетероатомных нуклеофилов с дифторкарбеном. В качестве нуклеофилов изучены галогенид-анионы, фосфины, а также тиопроизводные.



В частности, разработан метод нуклеофильного бромдифторметилирования и иододифторметилирования карбонильных соединений при использовании кремниевых реагентов. Реакция применима к ароматическим, гетероароматическим и  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам. Следует отметить, что соответствующие бромдифторметил- и иододифторметил-карбанионы являются крайне неустойчивыми.

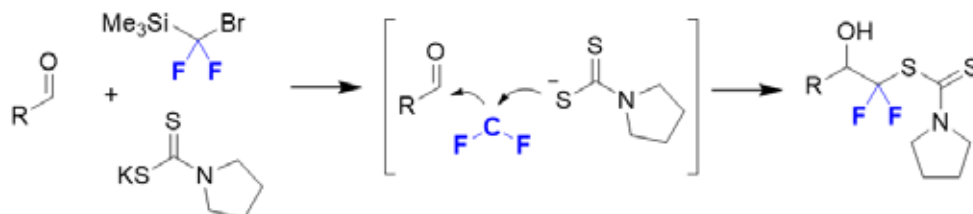


Нами предложен общий подход к проведению реакций нуклеофильного дифторметилирования широкого круга субстратов на основании илида фосфора, возникающего при взаимодействии дифторкарбена с трифенилфосфином. Ирид присоединяется по кратной связи с образованием фосфониевого фрагмента. Затем связь углерод-фосфор разрывается при действии воды в очень мягких условиях, приводя к продукту с  $\text{CHF}_2$ -группой. В данном процессе дифторзамещенный ирид выступает в качестве синтетического эквивалента дифторметильного карбаниона. В качестве предшественника дифторкарбена может выступать как фторкремниевый реагент – (бромдифторметил)триметилсилан, так и более доступный бромдифторацетат калия. В качестве электрофильных субстратов использовались карбонильные соединения, имины, иминиевые катионы и акцепторы Михаэля.

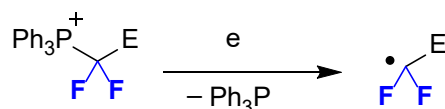




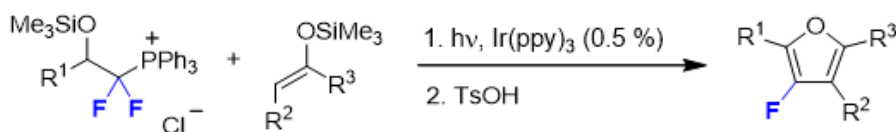
Предложен метод сочетания альдегидов, дифторкарбена и дитиокарбонатного аниона — в результате реакции происходит образование связей углерод-углерод и углерод-сера.



Изучая химию получаемых продуктов, мы обнаружили, что фторированные фосфониевые соли могут служить источниками фторированных радикалов в восстановительных условиях. Радикальные частицы могут далее перехватываться на электронообогащенные и электронодефицитные алкены. В качестве восстановителя использовались комплексы переходных металлов и эфир Ганча в условиях фотовозбуждения.



Например, фосфониевые интермедиаты вступали в реакцию с силиленолями при облучении в присутствии фотокатализатора — иридиевого комплекса. Реакция проходит по фоторедокс-механизму, что включает последовательность стадий: восстановление фосфониевой соли, разрыв связи углерод-фосфор с генерацией радикальной частицы, радикальное присоединение и окисление.



**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00034.

#### Публикации по гранту

- [1] Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3784 (doi: 10.1021/ol501674n)
- [2] Levin, V. V.; Trifonov, A. L.; Zemtsov, A. A.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6256 (doi: 10.1021/ol503225s)
- [3] Tsymbal, A. V.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7831 (doi: 10.1021/jo501644m)
- [4] Levin, V. V.; Smirnov, V. O.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9349 (doi: 10.1021/acs.joc.5b01590)
- [5] Maslov, A. S.; Smirnov, V. O.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Dilman, A. D. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5048 (doi: 10.1016/j.tetlet.2015.07.018)
- [6] Smirnov, V. O.; Maslov, A. S.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Dilman, A. D. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 452 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.018).
- [7] Panferova, L. I.; Tsymbal, A. V.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 996 (doi: 10.1021/acs.orglett.6b00117)
- [8] Trifonov, A. L.; Zemtsov, A. A.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3458 (doi: 10.1021/acs.orglett.6b01641)

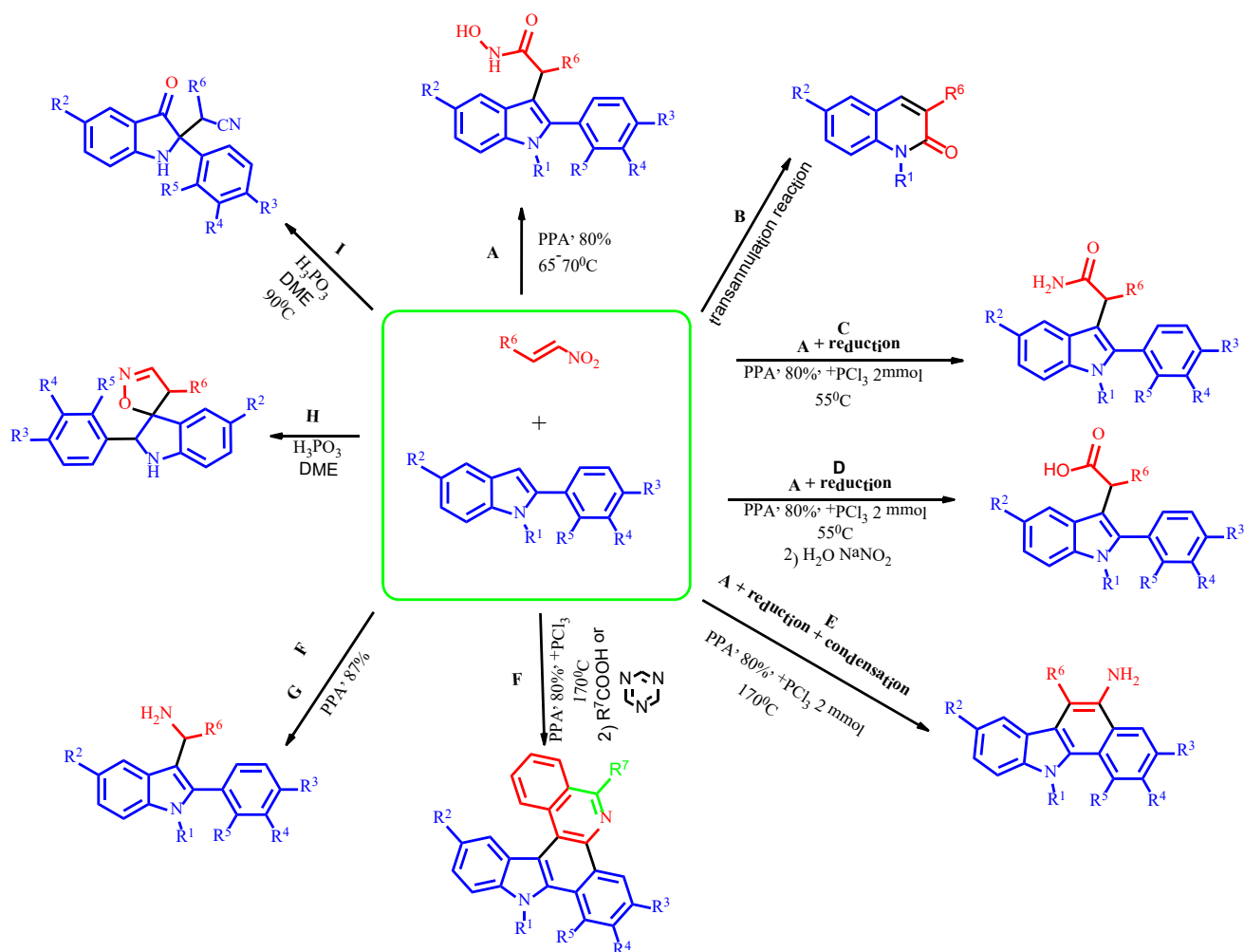
## Использование «умных реакционных сред» в синтезе природных и синтетических полиядерных гетероциклических соединений на основе функционализации и трансаннелирования индолов нитросоединениями

*Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Аксенов Д.А., Рубин М.А.*

Северо-Кавказский Федеральный Университет, Пушкина, д.1, г. Ставрополь, 355009;  
эл. почта: aaksenov@ncfu.ru

Создание новых классов лекарственных препаратов является актуальной задачей, в решение которой вовлечено значительное число научных коллективов. Особое место занимает поиск новых молекулярных каркасов для поиска противоопухолевых препаратов и более эффективных путей синтеза уже известных структур с противораковой активностью.

В последнее время среди новых синтетических методов большое значение приобретают: metal-free C-H-функционализация, трансаннелирование, ring economy - процессы. Именно развитию таких методологий в сочетании с методологией, включающей дизайн «умных реакционных сред», которая успешно развивается в нашей лаборатории, посвящен этот проект.



**Рис. 1.** Направления превращений 2-ариллиндолов с нитростиролами используя «умные» реакционные среды на основе фосфорных кислот.

В рамках настоящего проекта был исследован целый ряд разнообразных химических превращений [1-9]. Он включал развитие методологии трансаннелирования производных индола и

создание на этой основе нового подхода к синтезу 2-хинолонов. В основе этой методологии лежит недавно найденная в нашей лаборатории реакция расширения пиррольного цикла 2-замещенных индолов, содержащих в положении 3 нитроэтильный заместитель под действием ПФК. Изучено изменение направления реакции при преобразовании реакционной среды, а именно модификацией ПФК, например, включая фрагменты с трехвалентным фосфором и т.д. Это позволило разработать метод синтеза индолиларилацетогидроксамовых кислот, продемонстрировавших высокий уровень биологической активности. В рамках проекта реализованы новые подходы к получению индолов, способных подвергаться реакции трансаннелирования и другим перегруппировкам, в частности путем нуклеофильного присоединения по кратной связи различных реагентов с активной метиленовой группой: алкилазины, азолы, кетоны, нитросоединения и другие. Применение этого подхода позволило легко получить ряд хинолонов, малодоступных традиционными методами. Найдена система для прямого получения индолилацетамидов, спироизоказолов индольного ряда и т.д. Найден ряд новых реагентов. Указанный подход позволил сконструировать новые гетеросистемы с необходимым сочетанием функциональных заместителей и фармакофорных группировок. Были проведены биологические испытания полученных соединений. У многих из полученных веществ обнаружена высокая противораковая активность.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01108.**

Публикации по гранту

- [1] Aksenov A.V., Smirnov A.N., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Bijiyeva A.S., Rubin M., *Org. Biomol. Chem.*, 2014, 12, 9786 (doi: 10.1039/c4ob02131b).
- [2] Aksenov A.V., Magamadova M. H., Lobach D.A., Aksenova I.V., Malikova I.V., Rubin M., *Chem.Heterocycl. Compd.*, 2014, 50, 1298 (doi: 10.1007/s10593-014-1592-2).
- [3] Zirov A.M., Aksenov A.V., *Russ.Chem.Rev.*, 2014, 83, 502 (doi: 10.1070/RC2014v083n06ABEH004419).
- [4] Aksenov A.V., Smirnov A.N., Magedov I.V., Reisenauer M.R., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Nguyen G., Johnston R. K., Rubin M., Kiss R., Mathieu V., Lefranc F., Correa J., Cavazos D.A., Brenner A.J., Rogelj S., Kornienko A., Frolova L.V., *J. Med. Chem.*, 2015, 58, 2206 (doi: 10.1021/jm501518y).
- [5] Aksenov A.V., Aksenov N.A., Dzhandigova Z.V., Aksenov D.A., Rubin M., *RSC Adv.*, 2015, 5, 106492, (doi: 10.1039/c5ra20953f).
- [6] Aksenov A.V., Smirnov A.N., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Matheny J.P., Rubin M., *RSC Adv.*, 2015, 5, 8647 (doi: 10.1039/c4ra14406f).
- [7] Aksenov A.V., Aksenov N.A., Orazova N.A., Aksenov D.A., Dmitriev M.V., Rubin M., *RSC Adv.*, 2015, 5, 84849 (doi: 10.1039/c5ra17668a).
- [8] Aksenov A.V., Aksenov N.A., Dzhandigova Z.V., Aksenova I.V., Voskressensky L.G., Smirnov A.N., Rubin M.A., *Chem.Heterocycl. Compd.*, 2016, 52, 865 (doi: 10.1007/s10593-016-1881-z).
- [9] Aksenov A.V., Aksenov N.A., Dzhandigova Z.V., Aksenov D.A., Voskressensky L.G., Nenajdenko V.G., Rubin M., *RSC Adv.*, 2016, 6, in press.

## Фотоактивные сэндвичевые структуры на основе неопределенных соединений

Громов С.П.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1,2</sup>, Вацадзе С.З.<sup>1,3</sup>, Чибисов А.К.<sup>1</sup>

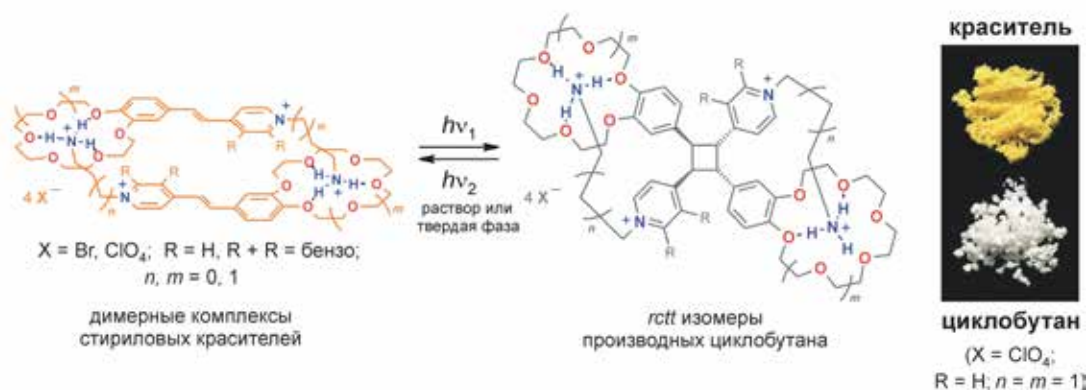
<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, ул. Новаторов, 7а, г. Москва, 119421; эл. почта: spgromov@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Московская область, г. Черноголовка, 142432

<sup>3</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-3, г. Москва, 119991

В настоящее время несомненно актуальной является научная проблема синтеза разнообразных фотоактивных сэндвичевых структур на основе ограниченного числа неопределенных соединений и разработки супрамолекулярных методов самосборки и управления их свойствами, обеспечивающих реализацию основных типов фотопроцессов, что в перспективе позволит рассчитывать на создание фотопереключаемых супрамолекулярных устройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, иерархических “умных” фотохромных и сенсорных материалов для практических применений.

В рамках проекта проведено обстоятельное исследование всех основных типов фотопроцессов - люминесценции, переноса заряда, геометрической изомеризации, реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) в сэндвичевых структурах на основе неопределенных соединений для выявления наиболее эффективных способов супрамолекулярного управления этими процессами. В качестве объектов исследования были выбраны восемь наиболее характерных и в тоже время неописанных ранее супрамолекулярных систем сэндвичевого строения на основе ключевых типов неопределенных соединений, способных благодаря наличию аммонийных заместителей и (или) краун-эфирных фрагментов к образованию сэндвичевых комплексов: производные стироловых и цианиновых красителей, дипиридилэтиленов, кросс-сопряженных диенонов, дистирилбензолов и их гетероаналогов пиридинового ряда.



**Рис. 1.** Примером фотоактивных сэндвичевых структур могут служить димерные комплексы стироловых красителей, в которых протекает стереоспецифическая реакция ФЦП с образованием производных циклобутана при облучении светом в растворах и в монокристаллах без их разрушения.

Подробный анализ пространственного строения сэндвичевых структур был выполнен методами ЯМР-спектроскопии в растворах и рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии, а также дополнен квантово-химическими расчетами, результаты которых позволили оценить энергетику их самосборки и синергетические эффекты разных типов супрамолекулярных взаимодействий (водородных связей, стэкинг-взаимодействий, ион-дипольных взаимодействий с катионами металлов). Квантовые выходы люминесценции, фотоизомеризации и реакции ФЦП сэндвичевых комплексов измерены методами электронной спектроскопии. Регио- и стереоселективность ФЦП исследована методом ЯМР. Молекулярный дизайн фотоактивных сэндвичевых структур на основе неопределенных соединений осуществлен с использованием эвристических подходов и методов компьютерного моделирования на разных уровнях теории. Систематически исследована

термодинамика самосборки неопределенных соединений в комплексы сэндвичевого типа.

Указанный полный цикл исследований, включающий синтез, спектроскопические и структурные исследования не мог быть осуществлен одними и теми же специалистами. Поэтому сотрудничество специалистов в области органического синтеза, супрамолекулярной химии и фотохимии стало необходимым для выполнения проекта, направленного на создание фотоактивных сэндвичевых структур, не имеющих аналогов в мире.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00076.**

Публикации по гранту

- [1] Fomina M.V., Nikiforov A.S., Vedernikov A.I., Kurchavov N.A., Gromov S.P., Mendeleev Commun., 2014, 24, 295 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.09.016).
- [2] Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Dmitrieva S.N., Strelenko Yu.A., Howard J.A.K., J. Org. Chem., 2014, 79, 11416 (doi: 10.1021/jo5018074).
- [3] Ушаков Е.Н., Громов С.П., Усп. хим., 2015, 84, 787 (doi: 10.1070/RCR4514).
- [4] Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Druzhinin S.I., Ivanov V.L., Melnikov M.Ya., Gromov S.P., Sazonov S.K., Alfimov M.V., J. Fluorescence, 2015, 25, 1739 (doi: 10.1007/s10895-015-1660-8).
- [5] Нуриев В.Н., Зюзькевич Ф.С., Вацадзе С.З., Ведерников А.И., Громов С.П., Патент РФ. № 2568614. Бюл. №32, 2015.
- [6] Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Dmitrieva S.N., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P., J. Phys. Chem. A., 2015, 119, 13025 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b10758).
- [7] Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев В.Н., Вацадзе С.З., Плотников В.Г., Громов С.П., Чибисов А.К., Химия высоких энергий, 2016, 50, 29 (doi: 10.1134/S0018143916010124).
- [8] Фомина М.В., Никифоров А.С., Громов С.П., Усп. хим., 2016, 85, 684 (doi: 10.1070/RCR4585).
- [9] Вацадзе С.З., Гаврилова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев В.Н., Крутько Д.П., Моисеева А.А., Шумянец А.В., Ведерников А.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Громов С.П., Изв. РАН, Сер. хим., 2016, 1761.
- [10] Gromov S.P., Vedernikov A.I., Sazonov S.K., Kuz'mina L.G., Lobova N.A., Strelenko Y.A., Howard J.A.K., New J. Chem., 2016, accepted (doi: 10.1039/C5NJ03500G).

## Сорбция техногенных радионуклидов на перспективных наноматериалах

*Калмыков С.Н.*

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1 стр.3 г. Москва, 119991;  
эл. почта: stepan@radio.chem.msu.ru

Переработка и очистка водных растворов различного состава (низкоактивные жидкие радиоактивные отходы, загрязненные подземные воды, поверхностный воды промышленных водоемов), является важной задачей, целью которой является реабилитации ранее загрязненных территорий. Необходима разработка эффективных, экспрессных и недорогих методов извлечения радионуклидов из водных растворов различного состава. Одновременно в мире наблюдается огромный интерес в отношении получения и использования наноматериалов в различных технологических процессах.

Целью данного проекта является разработка научных основ технологий применения различных наноматериалов для эффективного извлечения долгоживущих радионуклидов из водных растворов различного состава. Для этого были проведены работы по установлению фундаментальных закономерностей сорбционных реакций на поверхности различных наноматериалов: оксид графена, наноалмазы, оксид титана, фосфаты РЗЭ с различной кристаллической структурой, ферраты калия.

Интерес к углеродным материалам связан с их перспективными свойствами, в первую очередь рекордно высокими значениями удельной поверхности. Были исследованы закономерности сорбции актинидов и основных продуктов деления на наноалмазах и оксиде графена (ОГ). Было установлено, что основным механизмом взаимодействия актинидов и лантанидов с ОГ является образование внутрисферных комплексов. Методом ПЭМ-ВР было показано, что при сорбции Eu(III) на ОГ происходит его равномерное распределение по поверхности листа ОГ, без локального концентрирования на гранях, что свидетельствует о взаимодействии не только с карбоксильными группами, расположенным по краям листа, как предполагалась ранее в ряде работ, но с планарными кислород-содержащими группами в равной степени. Установлено, что Cs(I) взаимодействует с ОГ по механизму ионного обмена. В случае Sr(II) наблюдается более сложный механизм: при низких значениях pH (<5) сорбция преимущественный механизм взаимодействия ионный обмен, в то время как при более высоких pH взаимодействие сопровождается образованием внутрисферных комплексов. В работе были установлены закономерности влияния конкурирующих катионов на сорбцию.

Феррат(VI) калия,  $K_2FeO_4$ , является сильным окислителем и взаимодействует с водой с образованием ферригидрата и последующей его коагуляцией. Сочетание этих свойств позволяет использовать феррат(VI) калия как универсальный реагент, который позволяет либо извлекать как катионы металлов, так и окислять присутствующие органические вещества. В данной работе была исследована эффективность удаления радионуклидов ( $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$ ,  $^{152}Eu$ ,  $^{243}Am$ ,  $^{238,233}U$ ,  $^{237,239}Np$ ,  $^{239}Pu$ ) из водных растворов, имитирующих пресную и морскую воду, с использованием феррата(VI) калия. Было показано, что все исследуемые радионуклиды, кроме цезия-137, быстро (в течение 10 минут) и количественно (>90 %) сорбируются на продуктах восстановления  $K_2FeO_4$ . Возможность количественного удаления радионуклидов из растворов в сочетании с высокими окислительными и дезинфицирующими свойствами феррата(VI) калия, а также низкая растворимость продуктов его восстановления (ниже установленного нормативами содержания железа в воде), может быть использована для создания эффективной и экологичной технологии очистки питьевой воды и жидких радиоактивных отходов.

Поскольку диоксид титана является известным фотокатализатором, в рамках данной работы было исследовано влияние освещенности на взаимодействие с ним плутония. Было обнаружено значительное влияние освещенности на кинетику сорбции: при облучении дневным светом сорбция

протекает значительно быстрее. Столь же заметное влияние освещенности обнаружено на кинетику выщелачивания плутония с поверхности  $\text{TiO}_2$ . Фотокаталитическая активность диоксида титана определяет источник электронов, который обеспечивает как быструю кинетику восстановления  $\text{Pu(V,VI)}$  до  $\text{Pu(IV)}$  при сорбции, так и кинетику восстановления  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(III)}$  при выщелачивании. В отсутствие света эти процессы значительно замедляются. Таким образом, освещенность является важным фактором, определяющим кинетику протекания окислительно-восстановительных реакций плутония на границе раздела и дает возможность управлять ими.

Ортофосфаты РЗЭ с различной кристаллической структурой и морфологией частиц были исследованы для сорбционного концентрирования  $\text{Am(III)}$ . Было показано, что кинетика, зависимость сорбции от pH и изотермы сорбции  $\text{Am(III)}$  на ортофосфатах РЗЭ с различной кристаллической структурой (гексагональной, тетрагональной, моноклинной) практически совпадают. Сорбционная ёмкость исследуемых образцов, приведенная на их свободную поверхность одинакова. Было показано отсутствие влияние катиона РЗЭ на сорбционные свойства ортофосфата. Таким образом, для практического применения нет необходимости получения структурно чистого образца. Это открывает возможности использования более дешевых и простых для синтеза ортофосфатов легких РЗЭ.

Эксперименты по выщелачиванию  $\text{Am(III)}$  с ортофосфатов РЗЭ после сорбции, показали, что сорбенты обладают способностью необратимо удерживать  $\text{Am(III)}$ . Кислотное выщелачивание характеризуется крайне медленной кинетикой, что может быть связано с частичным встраиванием сорбата в структуру в ходе сорбции. При этом отжиг образца после сорбции уже при температуре  $100^\circ\text{C}$  приводит практически к полному отсутствию выщелачивания. Даже после года выдержки при pH 1,7 не происходит значительного выщелачивания  $\text{Am(III)}$  с поверхности  $\text{LnPO}_4$ . Это демонстрирует возможность использования отработавший сорбент в качестве матрицы для долговременного хранения РАО.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01279.**

Публикации по гранту

[1] Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Smirnov E.A., Garshev A.V. Photoreduction of  $\text{Pu(V,VI)}$  by  $\text{TiO}_2$  *Radiochim. Acta*, 2016 (doi: 10.1515/ract-2015-2494).

[2] Ceriotti G., Romanchuk A. Yu, Slesarev A., Kalmykov S. N. Rapid Method for the Purification of Graphene Oxide. *RSC advances*, 2015, 5, 50365-50371 (doi: 10.1039/c5ra07604h).

[3] Buchatskaya Y., Romanchuk A., Yakovlev R., Shiryayev A., Kulakova I., Kalmykov S. Sorption of actinides onto nanodiamonds. *Radiochim. Acta*, 2015, 103, 3, 205–211. (doi: 10.1515/ract-2014-2336).

[4] Petrov V.G., Perfiliev Y.D., Dedushenko S.K., Kuchinskaya T.S., Kalmykov S.N. Radionuclide removal from aqueous solutions using potassium ferrate(VI). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016 (doi: 10.1007/s10967-016-4867-5).

[5] Романчук А.Ю., Кузенкова А.С., Маслаков К.И., Калмыков С.Н. Выделение  $\text{Am(III)}$  из жидких радиоактивных отходов с использованием оксида графена. *Вопросы радиационной безопасности*, 2015, № 3, с. 77-82.

## Стабильность и физико-химические превращения углеводородных дисперсных систем в тяжелых нефтях по данным современных методов *in situ*

Морозов Е.В., Ларичев Ю.В., Трухан С.Н., Чибиряев А.М., Казарян С.Г., Мартьянов О.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: oleg@catalysis.ru

В настоящее время широкий спектр передовых методов исследования применяется для изучения структуры и свойств нефтяных дисперсных систем различного состава и строения. Как правило, используемые методы применяются для охарактеризования нефтей и их тяжелых компонентов, например, для измерения средней молярной массы асфальтенов, получения информации об их строении и физико-химических свойствах. Вместе с этим, приходится констатировать, что вопросы, связанные с пониманием причин потери стабильности и агрегативной устойчивости различных тяжелых нефтей в тех или иных условиях, по-прежнему, остаются без ответа.

Принципиальным шагом на пути выяснения факторов, определяющих стабильность нефтяных дисперсных систем, установления механизмов агрегации и дезагрегации высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей, является применение физических методов исследования в режиме *in situ*. При этом важно использовать не один, пусть даже уникальный, метод исследования, а комплекс взаимодополняющих физико-химических методов *in situ*, которые охватывали бы различные пространственные и временные масштабы.

Настоящий проект направлен на развитие уникальных спектральных и резонансных методов в режиме *in situ*, которые с одной стороны, позволяют визуализировать процесс формирования и химический состав отложений (ИК-Фурье спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ATR FTIR) в режиме матричного детектирования – chemical visualization) [1] (в том числе, при повышенных температурах и давлениях [2]), динамику процессов агрегации, происходящих в объеме системы (ЯМР томографию (MRI)) [3,5] и предшествующих формированию осадков, а с другой, перейдя в нанометровый и атомно-молекулярный масштаб, понять динамику изменения размерных и структурных характеристик нефтяных дисперсных систем в различных условиях (малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) [4] и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ESR) [6]) и проследить характер межмолекулярных взаимодействий в режиме *in situ*, которые, в конечном счете, и определяют поведение и агрегативную устойчивость тяжелых нефтей.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-19-00119.

Публикации по гранту

[1] Gabrienko A.A. et al. Energy Fuels, 2015, 29, 7114 (doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01880).

[2] Gabrienko A.A. et al. Energy Fuels, 2016, 30, 4750 (doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00718).

[3] Morozov E.V. et al. Appl. Magn. Res., 2016, 47, 223 (doi: 10.1007/s00723-015-0741-9).

[4] Larichev Yu.V. et al. Ads. Science Tech., 2016, 34, 244 (doi: 10.1177/0263617415623440).

[5] Morozov E.V. et al. Energy Fuels, 2016 (doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01535).

[6] Trukhan S.N. et al. Energy Fuels, 2017, in press.



**Нанокластеры коллоидных квантовых точек**

*Разумов В.Ф., Бричкин С.Б., Гак В.Ю., Мартьянова Е.Г., Невидимов А.В., Спириин М.Г., Товстун С.А.*

*Институт проблем химической физики РАН  
142432 г. Черноголовка, Московская обл., проспект Академика Семенова, 1  
эл. почта: razumov@icp.ac.ru*

Разработана оригинальная методика синтеза коллоидных квантовых точек (ККТ)  $\text{InP@ZnS}$  с лигандной оболочкой из олеиламина или додециламина, с дисперсией распределения по размерам не хуже 10%, изменением среднего размера ККТ в пределах 1.5-3.5 нм, обеспечивающего перестройку люминесценции в диапазоне 500-600 нм. Максимальный достигнутый квантовый выход люминесценции составляет величину 0.6.

Установлено, что положение пика люминесценции ККТ  $\text{InP@ZnS}$  зависит от длины волны возбуждающего света, причем эта зависимость является немонотонной. Для ККТ  $\text{InP@ZnS}$  со средним размером  $\text{InP}$ -ядра 2,1 нм и шириной полосы люминесценции 67 нм по мере увеличения длины волны возбуждающего света пик люминесценции сначала несколько сдвигается в длинноволновую область, но при достижении некоторой длины волны возбуждения происходит довольно резкий сдвиг в коротковолновую область с явным проявлением нового пика люминесценции. Аналогичные изменения наблюдаются и для ККТ  $\text{InP@ZnS}$  со средним диаметром 3.0 нм.

Для анализа экспериментальных данных по затуханию люминесценции разработана новая процедура, основанная на представлении кинетики в виде суммы большого числа экспонент (в пределах бесконечного) с широким диапазоном характерных времен спада, распределенных по всему временному интервалу наблюдаемого процесса. В результате применения такой процедуры находится функция распределения времен. Главной особенностью разработанного метода является не только расчёт собственно распределения, но и величин, дающих представление о степени её точности и сглаженности. В частности, имеется возможность рассчитывать доверительные интервалы для деконволированных кривых спада и интегралов от произвольных участков функции распределения времён жизни. Оценка доверительных интервалов основана на теоретических работах по решению некорректных обратных задач с ограничениями типа неравенств.

Выбраны условия получения нанокластеров (НК), обеспечивающие неизменность средних размеров в пределах 5% в течение нескольких часов. Методом динамического светорассеяния (DLS) и атомно-силовой (AFM) и электронной (ТЕМ) микроскопии проведены измерения размеров НК коллоидных квантовых точек (ККТ) фосфида индия ( $\text{InP@ZnS}$ ) со средним размером ядер 1.8 нм в хлороформе в зависимости от объемной доли осадителя (метанола или ацетонитрила), времени созревания и температуры. Методами стационарной и время-разрешённой флуориметрии проводились измерения спектров поглощения и люминесценции НК и кинетики затухания люминесценции на разных длинах волн спектра для трех типов НК: кластеры ККТ  $\text{InP@ZnS}$  со средним размером 2,1 нм; кластеры ККТ  $\text{InP@ZnS}$  со средним размером 3,0 нм; смесевые кластеры, состоящие из обоих видов этих ККТ, в которых частицы одного сорта должны быть донорами, а вторые – акцепторами в процессе фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET).

Выполнен цикл исследований по теоретическому анализу коллективных особенностей резонансного переноса энергии в нанокластерах ККТ. Рассмотрены две модельных системы: кластер, состоящий из ККТ одного сорта с достаточно узким распределением по размерам, и кластер из ККТ двух видов – условно доноров и акцепторов, то есть двух сортов ККТ, например, отличающихся средним размером частиц с явно выраженным направлением переноса энергии. В основу этих теоретических моделей было положено решение кинетического уравнения, учитывающего детальные процессы переноса возбуждения между всеми ККТ в нанокластере, а также универсальное термодинамическое соотношение Кеннарда-Степанова, определяющее связь между спектрами поглощения и люминесценции индивидуальных ККТ. В рассматриваемых теоретических моделях принимался во внимание эффект мерцающей флуоресценции (blinking). С помощью этих моделей

производилась интерпретация экспериментальных данных и извлекались параметры транспорта энергии электронного возбуждения в кластере.

Разработаны методики получения Au-НЧ с различными средними размерами и гидрофобно-гидрофильными свойствами, необходимыми для эффективного экситон-плазмонного взаимодействия Au-НЧ и ККТ. Показано, что Au-НЧ оказывают существенное влияние на эффективность люминесценции ККТ в нанокластерах.

Методом молекулярной динамики (МД) в полноатомном приближении исследована структура и состав лигандной оболочки коллоидных квантовых точек селенида кадмия радиусом 2 нм и 4.5 нм, получаемых в высокотемпературном коллоидном синтезе в смеси триоктилфосфина (ТОР) и триоктилфосфиноксида (ТОРО). Изучено влияние растворителей (хлороформа и метанола) на состав оболочки. Найдено оптимальное количество молекул лиганда, способное полностью покрыть поверхность рассматриваемой частицы без её деформации.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01426.**

#### Публикации по гранту

- [1] Разумов В.Ф., Товстун С.А., Хим. Выс. Энергий, 2015, 49, 1, 46.
- [2] Товстун С.А., Разумов В.Ф., Хим. Выс. Энергий, 2015, 49, 4, 293.
- [3] Товстун С.А., Разумов В.Ф., Хим. Выс. Энергий, 2015, 49, 5, 394.
- [4] Разумов В.Ф., Бричкин С.Б., Успехи химии, 2016, в печати.
- [5] Спирин М. Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф., Известия академии наук. Серия Химическая, 2016, 8, 1902.
- [6] Невидимов А.В., Разумов В.Ф., Коллоидный журнал, 2016, 78, 1, 68.
- [7] Невидимов А.В., Разумов В.Ф., Коллоидный журнал, 2016, 78,5,1.
- [8] Бричкин С.Б., Спирин М. Г., Мартыанова Е. Г., Кожухина Д. А., Трепалин В. В., Разумов В.Ф. Химия высоких энергий, 2016, 50,3, 198.
- [9] Товстун С.А., Разумов В.Ф., Хим. Выс. Энергий, 2016, 50, 4, 294.

**Удивительный мир мицелл***Русанов А.И., [Щекин А.К.](#)*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7, г. Санкт-Петербург, 199034;  
эл. почта: akshch@list.ru

Мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – типичные наноструктуры (размером 4 нм и более) – возникают самопроизвольно при повышении концентрации ПАВ в растворе. В отличие от зародышей новой фазы, мицеллы – истинно равновесные и устойчивые образования, которые не имеют макроскопических аналогов и существуют только в малых формах с уникальной структурой. Они демонстрируют полиморфизм в виде широкого спектра геометрических форм, связанных с молекулярным строением ПАВ. Это напоминает кристаллы, и, казалось бы, сам полиморфизм свидетельствует о твердоподобности мицелл, но спектроскопия приводит данные в пользу их жидкоподобного поведения. Парадокс разрешается тем, что мицеллы считаются твердоподобными частицами в своем радиальном направлении и жидкоподобными в двух других направлениях.

Со времени открытия мицелл в 1915 г. собран большой экспериментальный материал, который, однако, не перестает удивлять. Начнем с того, что в воде и других полярных средах мицеллы образуются в отсутствие сил притяжения между молекулами (и даже при наличии сил отталкивания между ионами) ПАВ. Это связано с гидрофобным (солювофобным в общем случае) эффектом: не частицы ПАВ притягиваются друг к другу, а вода «наильно» объединяет их в агрегаты. Удивительно и то, что при фиксированной концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования мицеллы появляются сразу большими (с числом агрегации в несколько десятков, а то и сотен молекул или ионов) и в дальнейшем не меняют своего числа агрегации. Еще более удивительно, что «растворимость» мицелл (равновесная концентрация мономеров в мицеллярном растворе) не падает (как этого требует классическая формула Кельвина для малых частиц), а растет с их размером. Неужели мицеллы не подчиняются термодинамике? И уж совсем шокирует, что, вопреки здравому смыслу, добавление ионного ПАВ к его мицеллярному раствору вызывает не рост, а падение концентрации мономерных поверхностно-активных ионов этого же ПАВ.

Сказанное относится к равновесным системам, где не все еще осмыслено и хорошие теории в большом спросе. Современные же экспериментальные исследования включают и динамические системы, для которых выявлены свои парадоксы. Скажем, мицеллы крупнее молекул и, конечно, движутся медленнее, но коэффициент диффузии ПАВ в мицеллярной системе выше, чем в обычном растворе. Коэффициент диффузии в мицеллярном растворе неионного ПАВ падает, а ионного, наоборот, растет с концентрацией. Что же касается кинетики мицеллообразования, то ее теория проходит лишь начальную стадию развития, и многое предстоит сделать. В этих условиях неудивительно, что наш проект по исследованию мицеллярных систем был составлен с упором на теорию и численный (компьютерный) эксперимент, являющийся сейчас одним из основных инструментов наноауки.

Поскольку критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) большинства коллоидных ПАВ мала, мицеллярные системы можно считать идеальными в довольно широком концентрационном интервале. Равновесная теория таких систем на основе закона действия масс была переформулирована в работе [1] по проекту на основе нового подхода к ККМ. Дано не только объяснение ряда парадоксальных эффектов, но и их обобщение на многокомпонентные системы. В работе [2] та же теория сформулирована для неидеальных систем, в которых ККМ достаточно велика. Рассмотрен случай существования электронейтральных мицелл в ионных умеренно концентрированных растворах, выявлены особенности диффузии ПАВ в таких системах.

Экспериментальные исследования с помощью акустических методов и малоуглового

рассеяния нейтронов, а также моделирование в рамках полноатомной молекулярной динамики (работы [3-5] по проекту) показывают, что агрегация мономеров ПАВ в мицеллы и распад мицелл носит флуктуационно-активационный характер и управляется посредством молекулярного механизма и механизма слияния-распада агрегатов. Изменение числа агрегации агрегата с помощью молекулярного механизма происходит с захватом или испусканием одного мономера ПАВ и описывается кинетическим уравнением Беккера-Дёринга. При механизме слияния-распада с некоторой вероятностью может происходить слияние двух агрегатов при их столкновении в растворе. Это слияние обратимо, и возможно спонтанное деление агрегатов на фрагменты из-за термодинамической нестабильности больших мицелл. Совместное действие молекулярного механизма и механизма слияния-распада можно описать с помощью обобщенных кинетических уравнений Смолуховского. Однако, ввиду сложности кинетических уравнений и необходимости использования аналитических моделей для коэффициентов захвата мономеров и агрегатов ПАВ ранее имелись лишь немногочисленные результаты аналитического и численного решения уравнения Беккера-Дёринга и полностью отсутствовали результаты для обобщенного уравнения Смолуховского.

В работах [6-10] по проекту впервые построено описание всех стадий, времен релаксации и мод в зависящих от времени распределениях мицелл по числам агрегации при отдельном и совместном действии обоих кинетических мицеллярных механизмов. Были найдены численные решения дискретных кинетических уравнений Беккера-Дёринга [6-8] и обобщенных уравнений Смолуховского [9,10] при различных брутто-концентрациях ПАВ при релаксации сферических мицелл в рамках капельной модели для мицелл при малых и больших начальных отклонений от равновесия. Дано детальное описание развития во времени появления и распада сферических и цилиндрических мицелл при молекулярном механизме мицеллообразования в мицеллярных системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами [7,8]. Проведено сравнение с известными аналитическими подходами к кинетике мицеллообразования на основе непрерывных дифференциальных кинетических уравнений [6-8], которое позволило установить границы применимости аналитических моделей.

Результаты работ по термодинамике и кинетике мицеллообразования по проекту в значительной мере включены в книгу [11].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00112.**

Публикации по гранту

Rusanov A.I., Langmuir, 2014, 30, 14443 (doi: 10.1021/la503770a).

Rusanov A.I., Colloids Surf., A, 2016, 506, 162 (doi:10.1016/j.colsurfa.2016.06.016).

Volkov N.A., Divinskiy B.B., Vorontsov-Velyaminov P.N., Shchekin A.K., Colloids Surf., A, 2015, 480, 165 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.030).

Volkov N.A., Tuzov N.V., Shchekin A.K., Fluid Phase Equilib., 2016, 424, 114 (doi:10.1016/j.fluid.2015.11.015).

Волков Н.А., Тузов Н.В., Щёкин А.К., Коллоид. журн., 2016, в печати.

Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K., Soft Matter, 2014, 10, 2619 (doi: 10.1039/c3sm52460d).

Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K., J. Chem. Phys., 2014, 141, 064901 (doi: 10.1063/1.4890531).

Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Volkov N.A., RSC Adv., 2014, 4, 51722–51733 (doi: 10.1039/c4ra08683j).

Zakharov A.I., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K., J. Chem.Phys., 2015, 143, 124902 (doi: 10.1063/1.4931413).

Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., J. Chem.Phys., 2016, в печати.

Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп., 2016 (ISBN 978-5-8114-2126-8).

## Исследования структуры и функций протеинов и нуклеиновых кислот методами магнитного резонанса с использованием новых подходов

*Багрянская Е.Г.<sup>1</sup> Е.С.Бабайлова,<sup>2</sup> А.А.Малыгин,<sup>2</sup> А.А.Кужелев<sup>1</sup>, О.А.Крумкачева,<sup>3</sup> М.В.Федин,<sup>3</sup> Д.М.Грайфер,<sup>2</sup> А.А.Ломзов<sup>2</sup>, Д.В.Пышный<sup>2</sup>, М.И.Мешанинова,<sup>2</sup> А. Г.Вениаминова,<sup>2</sup> Г.Г.Карпова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

Факс: (383)3309752. Email: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru,

<sup>2</sup>Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск 630090  
<sup>3</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск 630090

В докладе проведен обзор новых подходов к исследованию структуры и функций биополимеров методами импульсной дипольной ЭПР спектроскопии (ИД ЭПР), разработанных при выполнении проекта РФФИ [1-12]. Метод адресного введения спиновой метки (SDSL) с последующим исследованием с помощью ЭПР, возникший в результате объединения усилий химиков, молекулярных биологов и физиков (спектроскопистов), представляет собой мощный инструмент для исследования строения и функций сложных биологических молекул. Достигнутый в последние годы прогресс в химии спиновых меток, методах молекулярной биологии и технологиях импульсного ЭПР открывает новые возможности для исследователей, стремящихся к более глубокому пониманию молекулярных механизмов функционирования живых систем.

Нами был разработан подход к измерению расстояний методом ИД ЭПР с использованием тритильных (ТАМ) спиновых меток и иммобилизации биополимера на селикагелях [1] или в дисахаридах [9,10]. Впервые в мире проведены измерения при физиологически важных температурах (37<sup>0</sup> С) для модельного ТАМ-меченного дуплекса, которые ранее было возможно проводить лишь при низких температурах. Проведенные эксперименты с использованием ЯМР спектроскопии, показали корректность предложенного подхода [11].

Синтезированные в ходе работы над проектом новые стереозамещенные нитроксильные радикалы [6], также были использованы для измерения расстояний в дуплексах при комнатных температурах [9] при их иммобилизации в трегалозе. Показано, что введение спироциклогексильных групп приводит к существенному увеличению их стабильности и увеличению скорости электронной релаксации [6, 9].

Нами был предложенный подход к адресному введению спиновых меток в РНК, который основан на комплементарно-адресованной реакции между заданным положением в РНК и производным олигонуклеотидом [2,3]. В отличие от других методов, новый подход может быть применен к РНК любого размера. В этой работе мы применили этот подход для РНК вируса гепатита С Hepatitis C Virus (HCV) RNA Internal Ribosome Entry Site (IRES) состоящего из 350 нуклеотидов и имеющего сложную пространственную структуру и таким образом впервые продемонстрировали возможность введения спиновых меток в длинные РНК [2]. Нитроксильные спиновые метки были введены в два заданных положения нуклеотидов HCV IRES домена II, что было подтверждено с помощью ЭПР при комнатной температуре. Затем были измерены расстояния между спиновыми метками в дважды меченном HCV RNA IRES, Полученные расстояния и их распределения были сравнены с расчетами методом молекулярной динамики. Таким образом, было показано, что новый подход позволяет исследовать структуру длинных РНК и их комплексов методом импульсной ЭПР спектроскопии. Кроме этого, нами были исследованы mRNAs, которые включаются в сложный супрамолекулярный комплекс с человеческими 40S и 80S рибосомами, ответственными за синтез протеинов [3]. Результаты этого исследования впервые показали возможность применения импульсной ЭПР спектроскопии для измерения внутренних расстояний в мультикомпонентных супрамолекулярных комплексах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда 14-14-00922.

## Публикации по гранту

- [1] G.Yu. Shevelev, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (28), pp 9874–9877.
- [2] E. Babaylova et al, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, 12(19), 3129-3136.
- [3] E. Babaylova et al , *Nucl. Acids Res.* (2016), doi:10.1093/nar/gkw516.
- [3] A.A. Malygin et al. *Biophysical Journal*, 2015, 109(12), 2637-2643.
- [4] B. Joseph, E.G. Bagryanskaya, et al. *Angew. Chemie*, 2016, doi:10.1002/ange.201606335,
- [5] A.A. Kuzhelev, G. Yu Shevelev, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 2544-2548.
- [6] I. A. Kirilyuk, A. A. Bobko, et al. *J. Org. Chem.*, 2015, 80 (18), 9118-9125.
- [7] G. Shevelev *J. Phys. Chem. B.*, 119(2015) 13630
- [8] A.A.Kuzhelev et al., *J. Phys. Chem. B* 119 (2015), 13641.
- [9] A. A.Kuzhelev et al., *J. Magn. Res.* 266 (2016) 1–7.
- [10] A. A.Kuzhelev, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 7(2016) 2544-2548.
- [11] A. Lomzov et al. *J. Phys. Chem. B*, 120 (2016) 5125–5133.
- [12] A. A.Kuzhelev et al., *Zeitsch. Fur Physikal. Chem.* 2016, accepted.
- [13] M.V.Fedin et al. *Phys. Chem.Chem. Phys.* 2016, accepted.

## Электроды нового поколения для литий- и натрий-ионных аккумуляторов: гибридные наноматериалы на основе углерода и оксидов и сульфидов р- и d-элементов

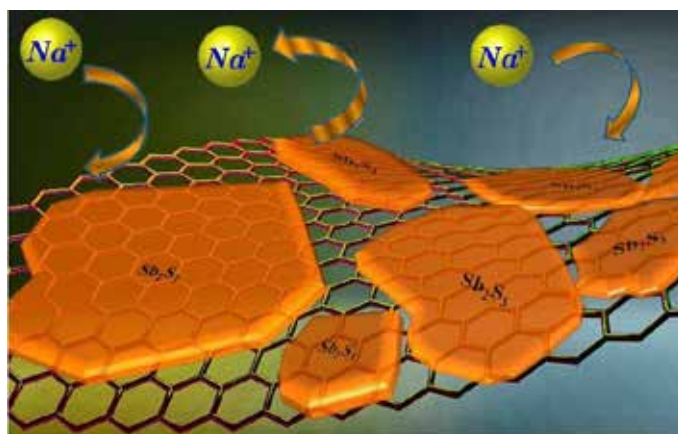
*Приходченко П.В., Трипольская Т.А., Медведев А.Г., Михайлов А.А., Мельник Е.А., Попов В.С., Гришанов Д.А.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: prikman@gmail.com

Пероксид водорода взаимодействует с некоторыми р-элементами (олово, сурьма, германий и теллур) с образованием соответствующих пероксокомплексов. Кроме того, кислотные свойства перекиси водорода способствует поликонденсации и формированию частиц. Но протекающий параллельно процесс координации гидроперексо- и пероксогрупп препятствует образованию геля и стабилизирует золь, который может быть использован для формирования тонких оксидных пленок на различных подложках [5,6].

Композиты на основе восстановленного оксида графена и оксидов или сульфидов р-элементов получали добавлением этанола к дисперсии оксида графена в водно-пероксидном растворе пероксокомплекса соответствующего р-элемента, которые затем отделяли центрифугированием, промывали и подвергали термообработке в инертной атмосфере, а в случае получения сульфидных материалов перед нагреванием обрабатывали сероводородом. Полученные «пероксидным» методом композиционные материалы демонстрируют хорошие электрохимические свойства в составе анодов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах.

Таким образом, использование композитов оксида графена-пероксокомплексы р-элементов позволяет получать анодные материалы на основе олова [1-3], сурьмы, германия [3] или теллура [4] более экологически безопасным методом. Такой производственный процесс исключает кислотные отходы, а единственный органический растворитель, в качестве которого используется этанол, может использоваться повторно. Отсутствует необходимость использования дорогого оборудования для сольвотермального и гидротермального синтеза и шаровых мельниц. Термическая обработка может быть осуществлена в относительно небольших, дешевых ректорах низкого давления.



**Рис. 1.** Схематическое изображение морфологии композита на основе восстановленного оксида графена и сульфида сурьмы.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-00110.

Публикации по гранту

[1] А. А. Михайлов, А. Г. Медведев, Т. А. Трипольская, Е. А. Мельник, П. В. Приходченко, О. Лев, ЖНХ, 2016, 12, 1-7 (doi: 10.7868/S0044457X1612014X).

[2] А. А. Михайлов, А. Г. Медведев, Т. А. Трипольская, Е. А. Мельник, И. В. Шабалова, П. В. Приходченко, О. Лев, ЖНХ., 2016, 11, 1-7 (doi: 10.7868/S0044457X16110131).

[3] A. G. Medvedev, A. A. Mikhaylov, D. A. Grishanov, D. Y.W. Yu, J. Gun, S. Sladkevich, O. Lev, and P. V. Prikhodchenko, ACS Appl. Mater. Interfaces., 2016, submitted.

[4] D. A. Grishanov, A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, J. Gun, P. V. Prikhodchenko, A. Nagasubramanian, S. Madhavi, and O. Lev., Chem. Mater.. 2016, submitted.

**Термическое разложение амидоборанов металлов главных подгрупп**

Тимошкин А.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Университетская наб. 7/9,  
Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: a.y.timoshkin@spbu.ru

В докладе представлены результаты экспериментального исследования термической устойчивости и квантово-химических расчетов амминборана  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  и его производных, амидоборанов металлов главных подгрупп  $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  ( $n=1$ ,  $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $n=2$ ,  $\text{M}=\text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) и комплексных амидоборанов  $\text{M}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)]_4$  и  $\text{M}[\text{Ga}(\text{NH}_2\text{BH}_3)]_4$ .

Установлено, что процессы парообразования и термического разложения амминборана протекают в одном температурном интервале, доминирующий процесс определяется общим давлением в системе. Методом дроп-калориметрии при низком давлении впервые определена энтальпия сублимации амминборана.

Методами ДСК, температурно-зависимого РФА и твердофазного МАС ЯМР впервые показано, что при повышении температуры амидобораны тяжелых щелочных металлов претерпевают обратимую структурную перестройку до начала термического разложения с выделением водорода.

По результатам длительных тензиметрических измерений установлено, что амидобораны кальция и стронция в запаянной вакуумированной стеклянной системе термически неустойчивы и медленно разлагаются с выделением молекулярного водорода уже при комнатной температуре. Зависимость количества выделившегося водорода от времени имеет S-образный характер, что характерно для автокаталитических процессов.

На примере амидоборанов лития и кальция показано, что минимально необходимым и достаточным для моделирования процессов термического разложения амидоборанов щелочных и щелочноземельных металлов является тримерный кластер, а ключевым этапом является образование интермедиата со структурным фрагментом  $\text{M}_3\text{H}$ . Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Вычислительный центр СПбГУ».

**Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00151.**

Публикации по гранту

- [1] A. V. Butlak, Yu. V. Kondrat'ev, A. Yu. Timoshkin, Russ. J. Gen. Chem., 2014, 84, 2455 (doi: 10.1134/S1070363214120184).
- [2] A. V. Butlak, Yu. V. Kondrat'ev, A. S. Mazur, A. Yu. Timoshkin, Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85, 2505 (doi: 10.1134/S1070363215110018).
- [3] Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y., Thermochemica Acta, 2015, 622, 64 (10.1016/j.tca.2015.08.021).
- [4] Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. Z. Anorg. Allg. Chem., 2016, 642, 163. (doi: 10.1002/zaac.201500714).
- [5] Pomogaeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Phys. Chem. A, 2016, 120, 145 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b09924).
- [6] Pomogaeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Comp. Chem., 2016, 37, 1259 (doi: 10.1002/jcc.24316).



## Структура и свойства соединений железа с сильными электронными корреляциями

*Шевельков А.В., Верченко В.Ю., Халания Р.А., Лиханов М.С.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3,  
г. Москва, 119991; эл. почта: shev@inorg.chem.msu.ru

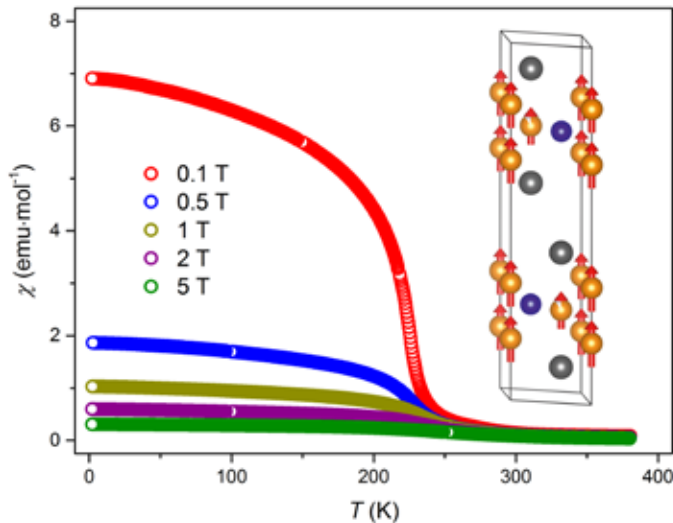


Рисунок 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и спиновая структура для  $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$

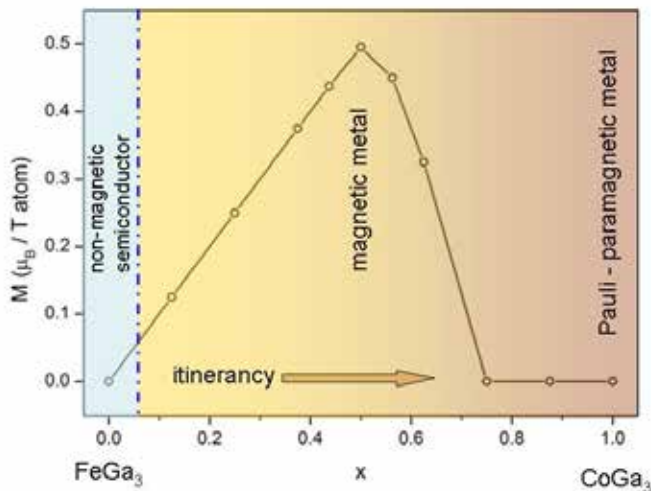


Рисунок 2. Фазовая диаграмма для твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$

Открытие железо-арсенидных сверхпроводников в 2008 году обусловило возвращение острого интереса к соединениям железа, лежащим на границе между типичными оксидами или халькогенидами с одной стороны и интерметаллическими производными с другой. В частности, огромный интерес вызывают сложные соединения железа с сильными электронными корреляциями, которые приводят к проявлению таких свойств, как сверхпроводимость, термоэлектрическая активность, сильная магнитокристаллическая анизотропия и магнетокалорический эффект.

В настоящей работе мы представляем и обсуждаем свойства двух семейств соединений железа. Богатый железом теллурид  $\text{Fe}_{3+x}\text{ETe}_2$  демонстрирует слоистую структуру, более ожидаемую для железо-арсенидных сверхпроводников, но отличающуюся большим числом коротких связей Fe-Fe, приводящих не только к металлическим свойствам, но и к особенной магнитной структуре с сильной магнито-кристаллической анизотропией и значительным магнетокалорическим эффектом. В работе будут подробно рассмотрены детали кристаллической и электронной структуры этого соединения и его аналогов, содержащих как большее число атомов железа на формульную единицу, так и полученных в результате гетеровалентных замещений. Будут представлены и обсуждены результаты магнетохимических измерений, данные нейтронографии и мессбауэровской спектроскопии. Другое семейство соединений основано на богатом галлием интерметаллиде  $\text{FeGa}_3$ , где сильное *d-p* орбитальное перекрытие открывает щель на уровне Ферми. В зависимости от природы

замещающего железа или галлий элемента и концентрации валентных электронов твердые растворы на основе  $\text{FeGa}_3$  могут демонстрировать свойства от квантового критического состояния и взаимодействия между локализованным и зонным магнетизмом до высокой термоэлектрической добротности.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00089.**

## Публикации по гранту

- [1] A. A. Gippius, M. Baenitz, K. S. Okhotnikov, S. Johnsen, B. Iversen, A. V. Shevelkov. Sb Magnetic Resonance as a Local Probe for the Gap Formation in the Correlated Semimetal FeSb<sub>2</sub>. *Appl. Magn. Reson.* 2014, 45, 1237–1252
- [2] V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, A.V. Sobolev, I.S. Presniakov, A.V. Shevelkov. Ferromagnetic order, strong magnetocrystalline anisotropy and magnetocaloric effect in the layered telluride Fe<sub>3</sub>-δGeTe<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 8598–8607
- [3] M.S. Likhonov, V.Yu. Verchenko, M.A. Bykov, A.A. Tsirlin, A.A. Gippius, D. Berthebaud, A. Maignan, A.V. Shevelkov. Crystal growth, electronic structure, and properties of Ni-substituted FeGa<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 2016, 236, 166–172.
- [4] A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, A.A. Gippius, I.V. Chernavskii, M. Schadler, N. Büttgen, S.A. Ibragimov, I.V. Morozov, A.V. Shevelkov. Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and <sup>31</sup>P NMR. *J. Alloys Compd.* 2016, 675, 277–285
- [5] D.I. Nasonova, I.A. Presniakov, A.V. Sobolev, V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, Zh. Wei, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J. Solid State Chem.* 2016, 235, 28–35
- [6] I. V. Plokhikh, D. O. Charkin, V. Yu. Verchenko, I. A. Ignatyev, S. M. Kazakov, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Tsirlin, A. V. Shevelkov. Effect of Transition Metal Substitution on the Structure and Properties of a Clathrate-Like Compound Eu<sub>7</sub>Cu<sub>44</sub>As<sub>23</sub>. *Materials* 2016, in press.
- [7] D. I. Nasonova, V. Yu. Verchenko, A. A. Tsirlin, A. V. Shevelkov. Low-temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Chem. Mater.* 2016, accepted
- [8] V. Yu. Verchenko, S. S. Sokolov, A. A. Tsirlin, A.V. Sobolev, I. A. Presniakov, M. A. Bykov, M. A. Kirsanova, A. V. Shevelkov. New Fe-based layered telluride Fe<sub>3</sub>-δAs<sub>1-y</sub>Te<sub>2</sub>: synthesis, crystal structure and physical properties. *Dalton Trans.* 2016, accepted.

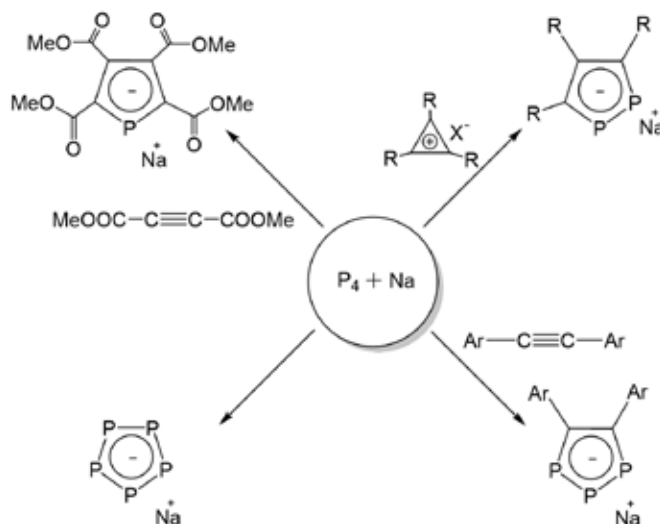
## Направленный синтез новых производных фосфациклопентадиенид-анионов

*Безкишко И.А., Загидуллин А.А., Петров А.В., Милуков В.А., Сinyaшин О.Г.*

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8; эл. почта: bezkishko@iorg.ru

Фосфациклопентадиенид-анионы или фосфолид-анионы  $[P_n(CH)_{5-n}]^-$  ( $n = 1-5$ ) представляют значительный интерес в современной химии поскольку находят применение в качестве строительных блоков для конструирования новых соединений обладающих практически полезными свойствами (оптическими, люминесцентными, магнитными и т.д.). В связи с этим, важным направлением является разработка удобных и эффективных методов синтеза новых производных фосфолид-анионов, а также исследование их реакционной способности.

Ранее нами было показано, что для синтеза широко ряда 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия может быть использована реакция полифосфидов натрия (полученных *in situ* при кипячении белого фосфора и металлического натрия) с различными производными солей циклопропенилия.



**Рис. 1.** Синтез различных фосфациклопентадиенидов натрия из белого фосфора и металлического натрия.

В рамках настоящего проекта нами было исследовано взаимодействие полифосфидов натрия ( $NaP_5$ ,  $Na_3P_7$ ), а также смеси белого фосфора и металлического натрия с различными ацетиленами, что позволило предложить эффективный способ получения 1,2,3-трифосфолид-анионов. Более того, на примере реакции диметил ацетилендикарбоксилата (ДМАД) с пентафосфолидом натрия было показано образование 2,3,4,5-тетракис(метилкарбоксо)-монофосфолида натрия [1]. Получен ряд новых комплексов на основе моно-, 1,2-ди- [2, 3] и 1,2,3-трифосфолид-анионов, а также синтезирован ряд новых производных 1,2-ди- [4, 5] и 1,2,3-трифосфолов и изучена их стабильность.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00589.

Публикации по гранту

- [1] I. Bezkishko, A. Zagidullin, A. Petrov, V. Miluykov, O. Sinyashin, Phosphorus, Sulfur, Silicon, 2016 (DOI: 10.1080/10426507.2016.1211650).
- [2] I. A. Bezkishko, L. R. Kochetkova, A. I. Tufatullin, V. A. Milyukov, O. N. Kataeva, O. G. Sinyashin, J. Struct. Chem, 2014, 55, 1474 (DOI: 10.1134/S0022476614080149).
- [3] I. Bezkishko, V. Miluykov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Phosphorus, Sulfur, Silicon, 2016, 191, 665 (DOI: 10.1080/10426507.2015.1128932).
- [4] A. Zagidullin, V. Miluykov, E. Oshchepkova, A. Tufatullin, O. Kataeva, O. Sinyashin, Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 169 (doi: 10.3762/bjoc.11.17).
- [5] A. Zagidullin, V. Miluykov, F. Polyancev, S. Latypov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Eur. J. Org. Chem., 2015, 5326 (DOI: 10.1002/ejoc.201500558).

## Получение и исследование свойств халькогенидных стекол для волоконной ИК спектрометрии

*Вельмузов А.П., Ширяев В.С., Суханов М.В., Котерева Т.В.*

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, 603950; эл. почта: velmuzhov.ichps@mail.ru

Активно развивающимся направлением спектрального анализа веществ является волоконная ИК спектроскопия затухающих волн (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy (FEWS)). Метод заключается в использовании оптического волокна в качестве сенсора, который помещают в анализируемую среду. При прохождении электромагнитного излучения по световоду часть излучения распространяется вдоль поверхности раздела «световод – среда». Это излучение может частично поглощаться веществами, находящимися в анализируемой пробе, что приводит к нарушению принципа полного внутреннего отражения и появлению полос селективного поглощения в ИК спектре световода. Спектральное положение и интенсивность этих полос позволяют определить качественный и количественный состав пробы. К настоящему времени показана перспективность метода FEWS для анализа органических жидкостей (нефть и продукты ее переработки), наркотических веществ, газов, биологических тканей и т.д.

Перспективными материалами для изготовления волоконно-оптических сенсоров являются халькогенидные стекла на основе селенидов и теллуридов мышьяка и германия [1]. Эти стекла прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазоне (2–18 мкм) и обладают высокими значениями показателя преломления (2.5–3.2). Недостатком стекол систем Ge – Se и Ge – Te является склонность к кристаллизации большинства составов. Для повышения стеклообразующей способности этих стекол в их состав вводят третий компонент, затрудняющий кристаллизацию. В рамках данного проекта были исследованы оптические, термические свойства и кристаллизационная устойчивость стекол системы Ge – Se – I [2]. Разработаны новые подходы к получению этих стекол с низким содержанием оптически-активных примесей. Были вытянуты волоконные световоды, которые использовали в качестве оптических сенсоров [2, 3]. Исследованы свойства стекол системы Ge – Se – Te и определены составы, наиболее подходящие для изготовления оптического волокна.

Для перспективы изготовления полностью волоконно-оптического анализатора были получены особо чистые стекла систем Ge – As(Sb) – Ga(In) – Se – I, легированные празеодимом. Разработан способ загрузки галлия и индия в реактор синтеза стекла методом селективных химических транспортных реакций через летучие йодиды.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10251.**

Публикации по гранту

[1] Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Plotnichenko V.G., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Koltashev V.V., Plekhovich A.D., Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 448, 11 (doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.033).

[2] Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Gerasimenko V.V., Pushkin A.A., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Optical Materials, 2016, 60, 438 (doi: 10.1016/j.optmat.2016.08.027).

[3] Romanova E., Korsakova S., Komanec M., Nemecek T., Velmuzhov A., Sukhanov M., Shiryayev V., Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2016, submitted.

[4] Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Ketkova L.A., Zernova N.S., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Journal of Luminescence, 2016, submitted.

## Конъюгаты хлоринов *a*-ряда с диизоборнилфенолом: синтез и первичная оценка биологической активности

Кучин А.В.<sup>1</sup>, Худяева И.С.<sup>1</sup>, Шевченко О.Г.<sup>2</sup>, Буравлев Е.В.<sup>1</sup>, Чукичева И.Ю.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, эл. почта: kutchin-av@chemi.komisc.ru

<sup>2</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

Регулирование и нормализация окислительно-восстановительных процессов в организме представляет собой эффективный способ устранения патологий различного типа (нейродегенеративные расстройства, ишемия головного мозга, бронхолегочная дисплазия и др.). Перспективным с этой точки зрения является сочетание алкилфенольных единиц с порфириновым или металлопорфириновым макроциклом. Сочетание порфиринового макроцикла с фрагментами стерически затрудненных фенолов может быть использовано для варьирования способности молекулы участвовать в окислительно-восстановительных процессах в организме. В настоящей работе синтезирован ряд конъюгатов хлоринов *a*-ряда с диизоборнилфенолом и выполнена оценка их антиоксидантной активности.

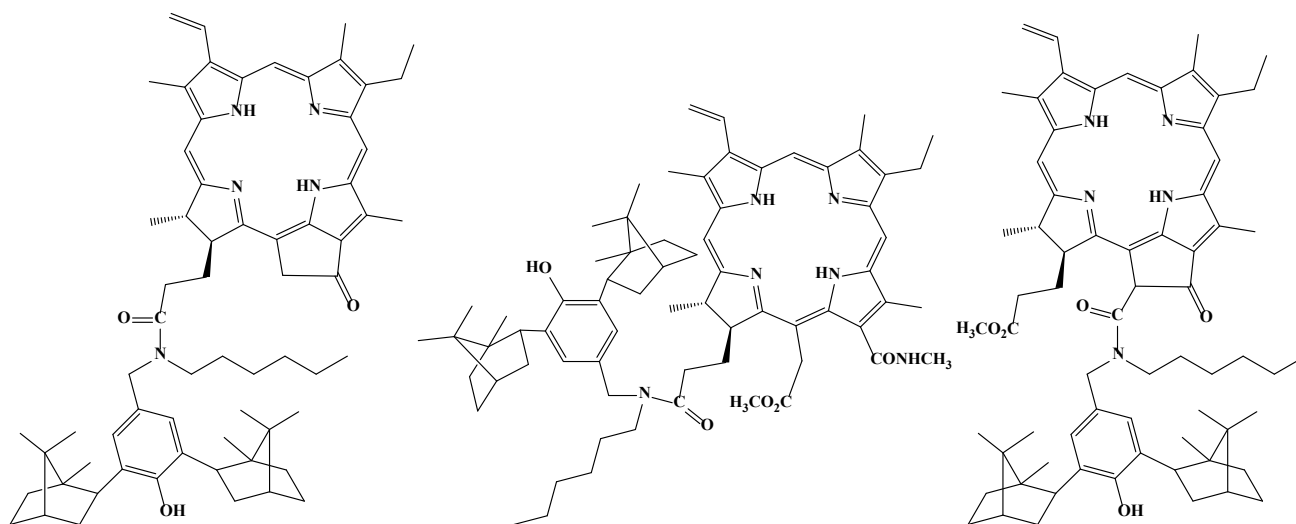


Рис. 1. Конъюгаты хлоринов *a*-ряда с диизоборнилфенолом.

Антиоксидантную активность конъюгатов оценивали по их способности ингибировать процессы ПОЛ в субстрате, полученном из тканей головного мозга лабораторных животных, и содержащем природные липиды в высокой концентрации. В качестве инициаторов окисления использовали  $\text{Fe}^{2+}$ /аскорбат либо  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Показано, что в обоих случаях антиоксидантная активность соединений существенно зависит от строения макроцикла и периферических заместителей в нем. Полученные результаты позволяют предполагать наличие нейропротекторной активности у синтезированных производных хлоринов и обуславливают необходимость более детальных исследований в данном направлении.

Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН. Работы по выявлению биологической активности проводились в Центре коллективного пользования «Молекулярная биология» ИБ Коми НЦ УрО РАН.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10367.

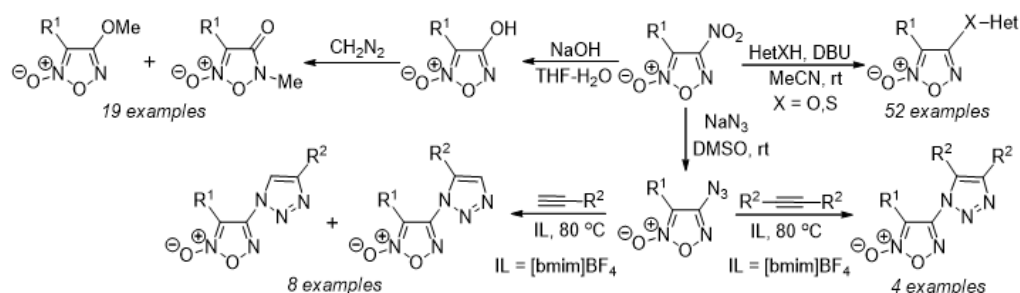
## Гетарилфуроксаны как основа для создания фармакологически ориентированных и высокоэнергетических систем нового поколения

*Ферштат Л.Л., Епишина М.А., Куликов А.С., Ларин А.А., Овчинников И.В., Махова Н.Н.*

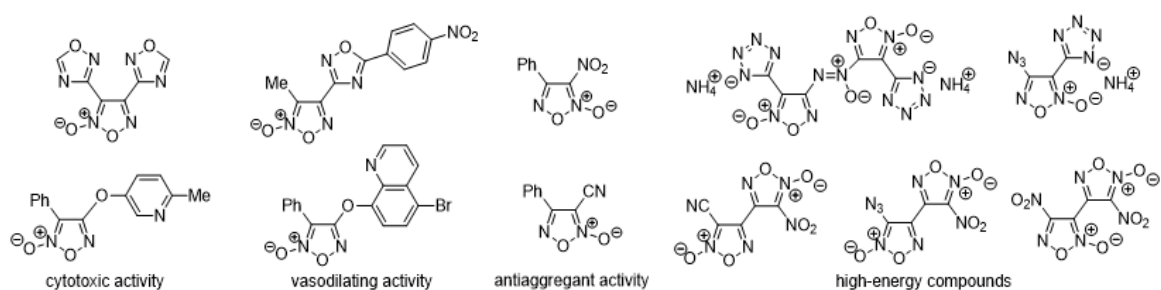
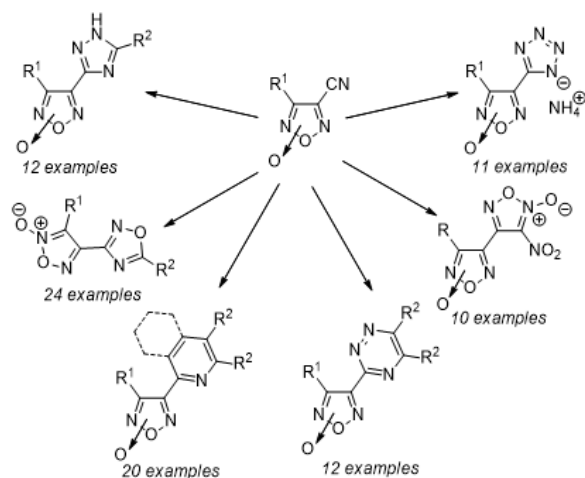
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 г. Москва, Ленинский пр., 47  
fershtat@ioc.ac.ru

Современные тенденции развития химии диктуют требования к дизайну новых материалов на основе построения сложных органических молекул из различных гетероциклов с известными свойствами. Среди огромного числа гетероциклов особое место занимает фуроксан (1,2,5-оксадиазол-2-оксид). С одной стороны, производные фуроксана обладают положительной энтальпией образования, что наряду с высокой плотностью и низкой летучестью позволяет синтезировать на их основе азот-кислородсодержащие высокоэнергетические структуры. С другой стороны, производные фуроксана являются экзогенными донорами оксида азота (NO), и в сочетании с фармакофорными гетероциклическими фрагментами могут обладать цитотоксической или сосудорасширяющей активностью. Объединение в одной молекуле фуроксанового цикла и других гетероциклических фрагментов является перспективным направлением в разработке т.н. технологий двойного назначения [1].

В рамках исследований по настоящему проекту разработаны тандемные методологии построения гетарилфуроксанов, включающие предварительную функционализацию фуроксанового цикла с последующим введением полученных функциональных производных в реакции гетероциклизации. К настоящему времени исследованы два подхода к молекулярной сборке гетероциклических ансамблей фуроксанового ряда. Первый подход основан на нуклеофильном замещении нитрогруппы в 4-нитрофуроксанах под действием разнообразных *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилов, в результате чего была синтезирована библиотека гетарилсульфанилфуроксанов, а также получены неизвестные ранее производные *N*(5)-алкил-1,2,5-оксадиазол-4-он-2-оксидов [2-4].



Второй блок исследований основан на трансформациях цианфуроксанов, что привело к разработке высокоэффективных, малостадийных и ресурсосберегающих методов синтеза полиядерных гетероциклических структур, содержащих наряду с фуроксановым циклом другие азотсодержащие гетероциклы (1,2,4-оксадиазолы, тетразолы, 1,2,4-триазолы, 1,2,4-триазины, тетрагидроизохинолины, пиридины, фуроксаны) [5-9]. Комбинация фуроксана с 1,2,4-оксадиазольным, пиридиновым и хинолиновым циклами позволила получить соединения с цитотоксической и сосудорасширяющей активностью. Исходные фенилнитрофуроксан и фенилцианфуроксан зарекомендовали себя как перспективные ингибиторы агрегации тромбоцитов [10]. В то же время, объединение в одной молекуле фуроксана и тетразольного цикла, а также синтез бифуоксанильных систем, привело к конструированию высокоэнергетических структур.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.**

## Публикации по гранту

1. Fershtat L.L., Makhova N.N. Russ. Chem. Rev., 2016, 85, 1097 (DOI: 10.1070/RCR4619).
2. Fershtat L.L., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Struchkova M.I., Romanova A.A., Ananyev I.V., Makhova N.N. Tetrahedron Lett., 2016, 57 (DOI:10.1016/j.tetlet.2016.11.023).
3. Fershtat L.L., Ashirbaev S.S., Kulikov A.S., Kachala V.V., Makhova N.N. Mendeleev Commun., 2015, 25, 257 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.07.007).
4. Fershtat L.L., Epishina M.A., Kulikov A.S., Struchkova M.I., Makhova N.N. Chem. Heterocycl. Compd., 2015, 51, 176 (DOI: 10.1007/s10593-015-1678-5).
5. Fershtat L.L., Larin A.A., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Makhova N.N. RSC Adv., 2016, 6, 31526 (DOI: 10.1039/c6ra05110c).
6. Fershtat L.L., Ananyev I.V., Makhova N.N. RSC Adv., 2015, 5, 47248 (DOI: 10.1039/C5RA07295F).
7. Fershtat L.L., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ovchinnikov I.V., Ananyev I.V., Makhova N.N. Tetrahedron, 2015, 71, 6764 (DOI: 10.1016/j.tet.2015.07.034).
8. Fershtat L.L., Larin A.A., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ovchinnikov I.V., Ananyev I.V., Makhova N.N. Tetrahedron Lett., 2016, 57, 4268 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.011).
9. Fershtat L.L., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Kachala V.V., Makhova N.N. Chem. Heterocycl. Compd., 2015, 51, 754 (DOI: 10.1007/s10593-015-1771-9).
10. Ustyuzhanina N.E., Fershtat L.L., Gening M.L., Nifantiev N.E., Makhova N.N. Mendeleev Commun., 2016, 26, 513 (DOI: 10.1016/j.mencom.2016.11.018).

## Полифторсалициловые кислоты как перспективная основа для создания новых лекарственных препаратов

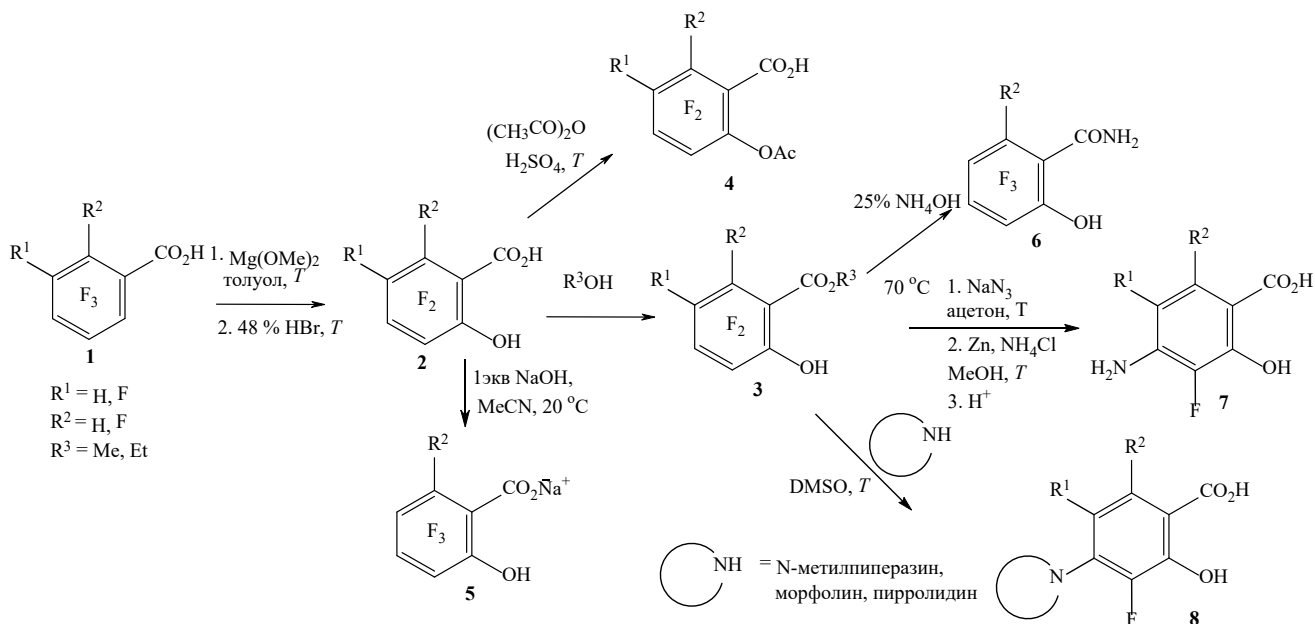
*Салютин В.И.<sup>а</sup>, Бургарт Я.В.<sup>а</sup>, Щегольков Е.В.<sup>а</sup>, Щур И.В.<sup>а</sup>, Красных О.П.<sup>б</sup>, Солодников С.Ю.<sup>б</sup>, Трефилова А.Н.<sup>б</sup>, Борисевич С.С.<sup>в</sup>, Хурсан С.Л.<sup>в</sup>*

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22. salutin@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Пермь, Комсомольский пр., 29

<sup>в</sup>Уфимский Институт химии РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

В рамках проекта нами разработан эффективный универсальный подход к синтезу полифторсалициловых кислот **2** за счет селективного *орто*-метоксилирования коммерчески доступных полифторбензойных кислот. Предложены подходы к модификации этих кислот по карбоксильной и гидроксильной группам, а также фторароматическому ядру, что позволило синтезировать ряд полифторированных аналогов **3-8**, применяемых на практике противовоспалительных и туберкулоstaticических препаратов.



Синтезированные структуры подвергли процедуре молекулярного докинга в активный тирозиновый сайт циклооксигеназы-1 (ЦОГ-1). На основании *in silico* скрининга оценили способность производных полифторсалицилатов ингибировать ЦОГ-1, поскольку основным механизмом противовоспалительного действия аспирина является подавление синтеза простагландинов и тромбоксана из арахидоновой кислоты путем необратимого ингибирования ЦОГ-1. Далее способность фторированных аналогов ингибировать данный фермент протестирована *in vitro*. Обнаружены соединения, ингибирующие ЦОГ-1 на уровне аспирина или более эффективно в концентрации 0.2 ммоль/л. При этом наблюдается хорошая сходимость экспериментальных и теоретических данных.

При изучении противовоспалительной активности полифторпроизводных на модели острого экссудативного воспаления *in vivo*, вызванного субплантарным введением каррагинена, установлено, что тетрафторсалициловая кислота и её ацетильное производное обладают выраженным противовоспалительным действием, сопоставимым с действием диклофенака. Оценка анальгезирующей активности полифторсалицилатов *in vivo* в тесте «горячая пластинка» показала, что три- и тетрафторсалициловые кислоты проявляют значительно большее анальгезирующее



действие, чем их ацетильные производные и препарат сравнения аспирин, анальгетический эффект которых примерно одинаков. Активность же полифторсалициловых кислот сравнима с действием диклофенака.

Проведенное тестирование производных полифторсалицилатов на противотуберкулезное действие в отношении четырех штаммов микобактерий туберкулеза (*H<sub>3</sub>Rv*, *MJU*, *M. avium*, *M. terrae*) показало их высокую туберкулостатическую активность с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) от 0.7 до 1.5 мкг/мл.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-13-10255)**

Публикации по гранту

[1] Shchegol'kov E.V., Shchur I.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Solodnikov S.Y., Krasnykh O.P., Kravchenko M.A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2016, 26, 2455 (doi: 10.1016/j.bmcl.2016.03.107).

[2] Shchegol'kov E.V., Shchur I.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Treflova A.N., Ljushina G.A. Solodnikov S.Y., Markova L.N., Maslova V.V. Krasnykh O.P., Borisevich S.S., Khursan S.L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2016. in print

## Разработка новых низкомолекулярных металлосодержащих противоопухолевых соединений. компьютерный молекулярный дизайн, направленный синтез и скрининг

*Милаева Е.Р., Шпаковский Д.Б., Назаров А.А., Грачева Ю.А., Тюрин В.Ю.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские Горы 1/3, 119991, Москва, Россия. helenamilaeva@mail.ru

Стратегическая цель проекта - получение новых металлоорганических соединений и/или комплексов металлов с противоопухолевым действием для создания на их основе эффективных фармакологических субстанций. В результате выполнения работы по проекту разработан принципиально новый подход, основанный на методах компьютерного молекулярного моделирования и приемах медицинской химии, суть которого заключается в использовании двух принципов химического молекулярного конструирования: (1) модификация молекулы органической субстанции известного препарата (лонидамин, бексаротин, фторурацил) путем введения атома металла с доказанной фармакологической активностью с целью повышения эффективности действия по отношению к опухолевым клеткам; (2) модификация молекулы известного металлосодержащей субстанции путем введения протекторных органических групп (токоферол, мексидол) с целью снижения общей неспецифической токсичности по отношению к здоровым клеткам организма. Осуществлен направленный синтез серий металлоорганических и координационных соединений Ru, Au и Sn с фармакофорными органическими лигандами и проведено комплексное исследование их физико-химических и структурных характеристик. Выполнено комплексное сетевое исследование *in vitro* активности полученных соединений с использованием валидированных мишеней (раковые клеточные линии, тубулин, липоксигеназа, глутатион редуктаза, ретиноидный рецептор и др.), а также проведены испытания *in vivo*, в результате которых определены значения LD<sub>50</sub> и фармакокинетические параметры. Выявлены соединения-лидеры для расширенных испытаний.

### Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (14-13-00483).

Публикации по гранту

- [1] Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A., Antonenko T.A., Osolodkin D.I., Palyulin V.A., Shevtsov P.N., Neganova M.E., Vinogradov D.V., Shevtsova E.F. J. Organomet. Chem., 2015, 782, 96 (doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.12.013>).
- [2] Nazarov A.A., Meier S.M., Zava O., Nosova Y.N., Milaeva E.R., Hartinger C.G., Dyson P.J. Dalton Trans., 2015, 44, 3614 (doi: 10.1039/C4DT02764G).
- [3] Shpakovsky D.B., Banti C.N., Mukhatova E.M., Gracheva Yu.A., Osipova V.P., Berberova N.T., Albov D.V., Antonenko T.A., Aslanov L.A., Milaeva E.R., Hadjikakou S.K. Dalton Trans., 2014, 43, 6880 (10.1039/C3DT53469C).
- [4] Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Dyadchenko V.P., Gryzlov A.I., Gracheva Y.A., Antonenko T.A., Parulava M.J., Albov D.V., Antonenko T.A., Aslanov L.A., Shevtsov P.N., Neganova M.E., Vinogradov D.V., Shevtsova E.F. Polyhedron, 2016, (10.1016/j.poly.2016.08.037).
- [5] Nosova Y.N., Foteeva L.S., Zenin I.V., Fetisov T.I., Kirsanov K.I., Yakubovskaya M.G., Antonenko T.A., Tafeenko V.A., Aslanov L.A., Lobas A.A., Gorshkov M. V., Galanski M., Keppler B.K., Timerbaev A.R., Milaeva E.R. Nazarov A.A., Eur. J. Inorg. Chem., 2016, (accepted for publ.).
- [6] Tyurin V.Yu., Yaohuan Wu, Prishchenko A.A., Shpakovskii D.B., Gracheva Yu A., Antonenko T.A., Tafeenko V.A., Al'bov D.V., Aslanov L.A., Milaeva E.R. Russian Chemical Bulletin, 2015, 1419 (doi: 10.1007/s11172-015-1026-z).
- [7] Назаров А.А., Носова Ю.Н., Михалёв О.В., Ковалёва О.Н., Дайсон П.Д., Милаева Е.Р. Известия Акад.наук. Серия хим., 2016, № 2, 546.

## Разработка флуоресцентных навигаторов для комбинированных фармацевтических препаратов, эффективно поражающих раковые клетки

*Федорова О.А., Зубенко А.Д., Алиев Т.М., Панченко П.А., Федоров Ю.В.*

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, г. Москва, 119991; эл. почта: fedorova@ineos.ac.ru

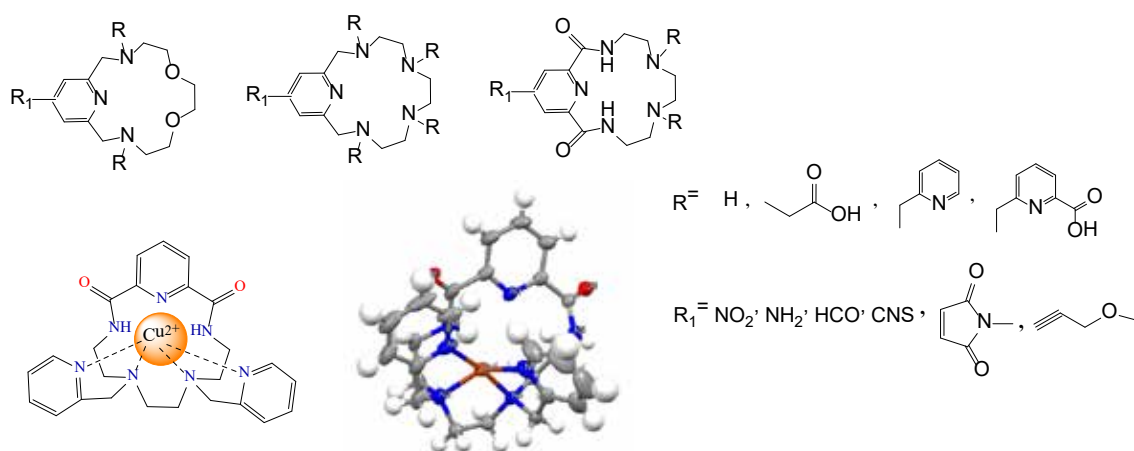
В последние десятилетия противоопухолевая терапия – крайне актуальная область науки и практики, связанная с разработкой новых подходов и методов, обладающих большей селективностью, активностью при минимальных побочных эффектах и вреде для организма в целом. Существующие методы радио- и химиотерапии являются неизбирательными, действующими на организм пациента в целом, что является их главным недостатком.

В настоящем проекте планируется создание новых бифункциональных молекул для комбинированной флуоресцентной диагностики и противоопухолевой терапии рака. Предлагаемые соединения способны к образованию высокоаффинных комплексов с ДНК, к флуоресцентной визуализации расположения пораженных тканей, а также обладают способностью к селективному связыванию радионуклеидов. Новые соединения, структура которых обеспечивает высокую специфичность по отношению опухолевым клеткам, улучшающим фармакокинетику, является решающим фактором в продвижении к практической медицине, занимающейся борьбой против рака.

К настоящему времени получены следующие результаты.

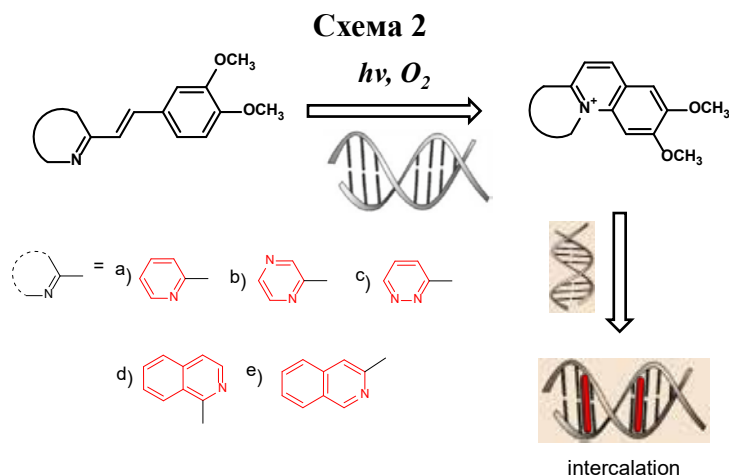
По направлению разработки высокоэффективных радиофармпрепаратов для радионуклидной терапии, предложены синтетические подходы, проведена наработка и выполнено исследование комплексообразования новых азакраун-эфиров амидного типа (Схема 1) [1]. Данный тип хелаторов в литературе не был известен. Среди синтезированных соединений выявлены азакраун-эфир, демонстрирующие высокие константы комплексообразования с катионами меди (II), висмута(III), европия(III). Установлено, что образование комплексов с изученными катионами протекает при комнатной температуре в течение менее одной минуты. Это важный результат, поскольку, как правило, комплексообразование с используемыми в практике хелаторами отличается низкими скоростями.

Схема 1



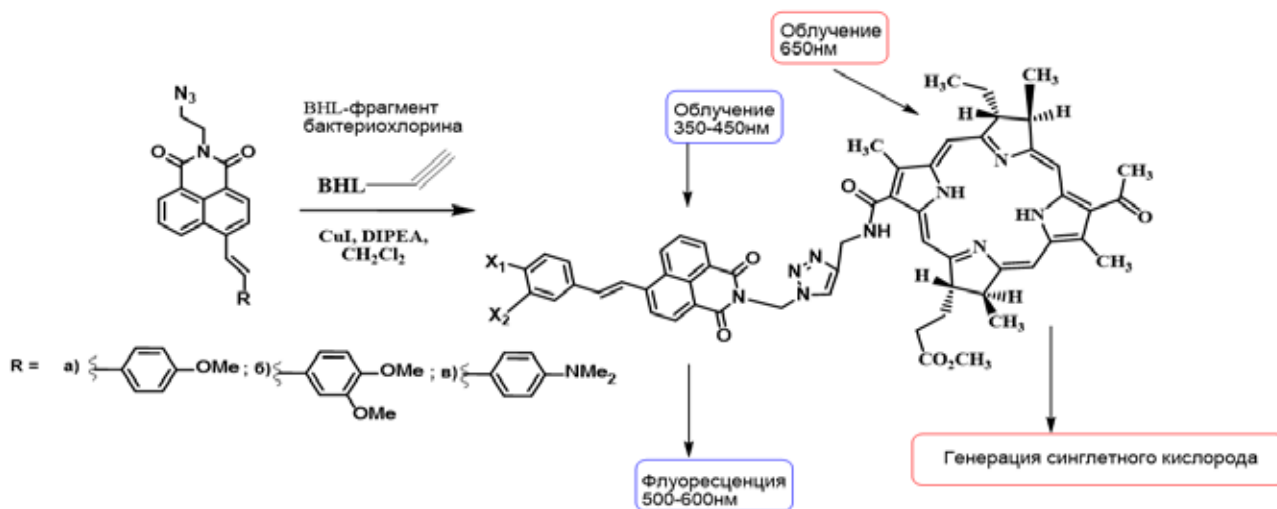
В качестве фундаментальной задачи в проекте проводится исследование электроциклической фотохимической реакции стирилгетероциклов азинового ряда как в органических, так и в водных средах, а также разрабатывается на основе данного фотопроцесса новой методологии синтеза конденсированных гетероароматических соединений, обладающих потенциальной биологической активностью. К настоящему времени на примере ряда стирилгетероциклов, имеющих различные по

структуре гетероароматические фрагменты, показано, что фотохимическая циклизация протекает в случае, когда C=C связь располагается в *o*-положении к атому азота гетероцикла [2]. Получен ряд новых конденсированных гетероароматических производных и показано, что все они демонстрируют высокую аффинность по отношению к ДНК (Схема 2).



По направлению получения и исследование фотофизических и фармакологических свойств конъюгатов производных хлорофилла с нафталимидными красителями с целью создания препаратов для комбинированной флуоресцентной диагностики (ФД) и фотодинамической терапии (ФДТ) рака был разработан синтез, проведено изучение фотофизических свойств стироловых производных нафталимидов, которые являются флуоресцентными маркерами для ФДТ препаратов [3]. Также разработаны синтетические подходы, получены и охарактеризованы конъюгаты стирилнафталимидов с бактериохлоринами, имеющими высокую противораковую активность (Схема 3).

**Схема 3**



**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10226.

Публикации по гранту

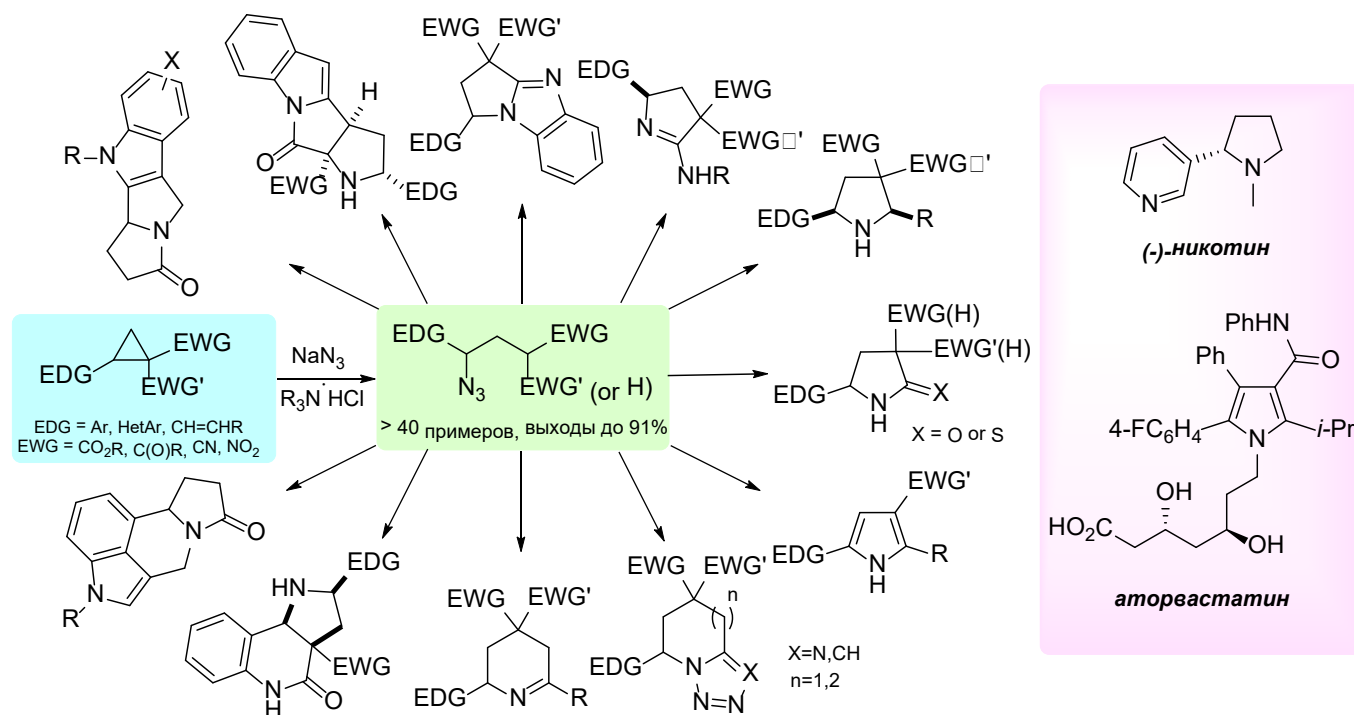
- [1] Zubenko A.D., Oschepkov M. S., Egorova B. S., Kalmykov S.V., Fedorova O. A., Fedorov Yu. V., *Electroanalysis*, 2016, sent.  
 [2] Daria V. Berdnikova, Tseimur M. Aliyev, Heiko Ihmels, and Olga A. Fedorova Degtyareva, *Journal of Organic Chemistry*, 2016, accepted.  
 [3] Panchenko P.A., Zaharko M. A., Fedorov Yu. V., Fedrova O. A., Jonuskas G., *PCCP*, 2016, sent.

## Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе азагетероциклов

Трушков И.В.,<sup>1,2</sup> Иванова О.А.,<sup>1,3</sup> Чагаровский А.О.,<sup>1,2</sup> Павлова А.С.,<sup>3</sup> Виллемсон Е.В.<sup>3</sup><sup>1</sup> Федеральный научно-клинический центр детской гематологии, онкологии и иммунологии<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов; эл. почта: itrushkov@mail.ru<sup>3</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Циклопропаны, содержащие в вицинальных положениях донорные и акцепторные заместители, представляют собой уникальный класс органических соединений, способных проявлять в зависимости от реакционного партнера свойства электрофила, нуклеофила, 1,3-диполя, диполярфила, диенофила и т.д. Многогранная реакционная способность донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов в сочетании с широкими возможностями пост-модификации полифункциональных продуктов реакций позволяет использовать ДА циклопропаны для синтеза разнообразных карбо- и гетероциклических, а также ациклических продуктов (*diversity-oriented synthesis*), включая природные и синтетические физиологически активные соединения (*biology-oriented synthesis*).

В рамках настоящего проекта наряду с использованием ДА циклопропанов в реакциях циклоприсоединения [1], аннелирования [2], циклодимеризации [3] был разработан новый подход к синтезу азагетероциклических соединений, основанный на нуклеофильном раскрытии трехчленного цикла нуклеофилами (азид-ион, нитрометан и другие) с последующим взаимодействием введенного азот-содержащего фрагмента с другими функциональными группами, присутствующими в молекуле либо напрямую, либо после предварительной модификации этих групп. Используя этот подход, был получен широкий ряд азагетероциклов – производных пиррола и пиридина, включая частично или полностью гидрированные циклы, а также различных бициклических, трициклических и полициклических азагетероциклов [4-7]. Эффективность разработанного метода была продемонстрирована его применением в полном синтезе (-)-никотина и формальном полном синтезе аторвастатина, гиполипидемического лекарственного средства III поколения [4].



Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01178.

Публикации по гранту

[1] Budykina E.M., Ivanova O.A., Chagarovskiy A.O., Grishin Yu.K., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., J. Org. Chem. 2015, 80, 12212 (doi: 10.1021/acs.joc.5b02146).

[2] Rakhmankulov E.R., Ivanov K.L., Budykina E.M., Ivanova O.A., Chagarovskiy A.O., Skvortsov D.A., Latyshev G.V., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Org. Lett. 2015, 17, 770

(doi: 10.1021/ol5037562).

[3] Ivanova O.A., Budynina E.M., Khrustalev V.N., Skvortsov D.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Chem. Eur. J. 2016, 22, 1223 (doi: 10.1002/chem.2015022).

[4] Ivanov K.L., Villemson E.V., Budynina E.M., Ivanova O.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Chem. Eur. J. 2015, 21, 4975 (doi: 10.1002/chem.201405551).

[5] Budynina E.M., Ivanov K.L., Chagarovskiy A.O., Rybakov V.B., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Chem. Eur. J. 2016, 22, 3692 (doi: 10.1002/chem.201504593).

[6] Villemson E.V., Budynina E.M., Ivanova O.A., Skvortsov D.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., RSC Adv. 2016, 6, 62014 (doi: 10.1039/c6ra11233a).

[7] Pavlova A.S., Ivanova O.A., Chagarovskiy A.O., Stebunov N.S., Orlov N.V., Shumskiy A.N., Budynina E.M., Rybakov V.B., Trushkov I.V., Chem. Eur. J., submitted for publication.

## Новые звездообразные донорно-акцепторные олигомеры для органической фотовольтаики

Пономаренко С.А.,<sup>1,2</sup> Лупоносов Ю.Н.,<sup>1</sup> Солодухин А.Н.,<sup>1</sup> Перегудова С.Н.,<sup>1,3</sup> Черкаев Г.В.,<sup>1</sup> Бакиров А.Н.,<sup>1</sup> Чвалун С.Н.,<sup>1,4</sup> Маннанов А.Л.,<sup>1,5</sup> Паращук Д.Ю.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопока РАН, улица Профсоюзная 70, г. Москва, 117393; эл. почта: [ponomarenko@ispm.ru](mailto:ponomarenko@ispm.ru)

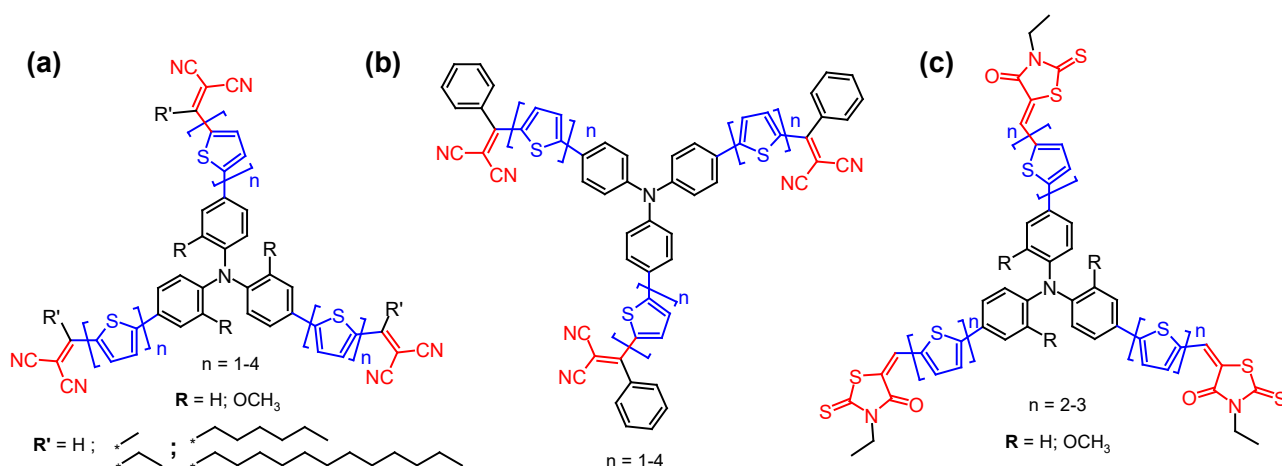
<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991;

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. Н.С. Несмеянова РАН, улица Вавилова 28, г. Москва, 119991;

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», площадь Академика Курчатова 1, г. Москва, 123182;

<sup>5</sup>Международный лазерный центр и Физический факультет, Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991

В последние годы активно развивается органическая фотовольтаика, использующая такие преимущества органических полупроводников как легкость, гибкость и высокий коэффициент поглощения света в видимой области электромагнитного излучения [1]. Бурный прогресс в данной области связан как с дизайном новых высокоэффективных органических сопряженных молекул, олигомеров и полимеров, так и с разработкой новых устройств и интерфейсных слоев. В настоящее время наиболее эффективным подходом к регулированию оптических свойств сопряженных молекул, поглощающих в широком спектральном диапазоне, является использование в их структуре различных донорных и акцепторных фрагментов. Это приводит к внутримолекулярному переносу заряда и существенному смещению спектра поглощения в длинноволновую область. Среди донорных фрагментов, используемых для дизайна таких молекул, широко используются трифениламин и его производные, что позволяет получать различные разветвленные органические полупроводники [2].



**Рис. 1.** Структурные формулы новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров с алкилдициановинильными  $N(\text{Ph-nT-DCV-Alk})_3$  (a) фенилдициановинильными  $N(\text{Ph-nT-DCV-Ph})_3$  (b) и этилроданиновыми  $N(\text{Ph-nT-Rh})_3$  (c) электроакцепторными и трифениламиновыми донорными группами.

В данной работе получена серия звездообразных олигомеров на основе трифениламина и его производного – *трис*(2-метоксифенил)амина – с различными акцепторными фрагментами: алкил- и фенилдициановинильными, а также этилроданиновыми, соединенными друг с другом через сопряженные (олиго)тиофеновые мостики (Рис. 1) [2-6]. Синтез представительного ряда таких соединений позволил проследить влияние различных структурных фрагментов таких соединений

на их физико-химические свойства, такие как растворимость, термическая стабильность и фазовое поведение, упаковка молекул в кристаллических и жидкокристаллических фазах, энергии граничных орбиталей и спектры поглощения, подвижность носителей заряда и фотовольтаические свойства. Последние измеряли в фотовольтаических ячейках с объемным гетеропереходом с использованием смесей синтезированных соединений в качестве донорных материалов (органических полупроводников *p*-типа) с растворимыми производными фуллерена PCBM[60] и PCBM[70] в качестве акцепторных материалов (органических полупроводников *n*-типа). Полученные результаты показали, что олигомеры с алкил- или фенилзамещенными дициановинильными фрагментами ( $R' = \text{alkyl}$  или  $\text{Ph}$ ) проявляют повышенную растворимость, электрохимическую и термоокислительную стабильность по сравнению с их аналогами с обычными дициановинильными группами ( $R' = \text{H}$ ). Это позволило в фотовольтаических ячейках с объемным гетеропереходом, полученных растворными методами, достичь эффективности преобразования света 4 – 5.4%. Изучение сверхбыстрых фотофизических процессов на синтезированных соединениях и их смесях с фуллеренами позволило разобраться в механизмах потери энергии электронного возбуждения и выявить оптимальные соотношения смесей доноров с акцептором [7]. Синтезированные соединения были использованы для получения высокоэффективных полупрозрачных солнечных батарей [8].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01380.**

Публикации по гранту

- [1] Ф.В. Дроздов, С.А. Пономаренко, Природа, 2016, 4, 3-14 (научно-популярная статья).  
 [2] S.A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin, N.M. Surin, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, T. Ameri, and C. Brabec, Faraday Discuss., 2014, 174, 313 (doi: 10.1039/C4FD00142G).  
 [3] Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin, A.V. Bakirov, P.V. Dmitryakov, M.A. Shcherbina, S.M. Peregodova, G.V. Cherkaev, S.N. Chvalun, C.J. Brabec, S.A. Ponomarenko, J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 7061 (doi: 10.1039/C6TC01530A).  
 [4] V.A. Trukhanov, A.L. Mannanov, I. Burgues-Ceballos, A. Savva, S.A. Choulis, A.N. Solodukhin, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk, Synthetic Metals, 2016, 215, 229 (doi: 10.1016/j.synthmet.2016.02.022).  
 [5] .N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin, O.V. Kozlov, M.A. Obrezkova, S.M. Peregodova, T. Ameri, S.N. Chvalun, M.S. Pshenichnikov, C.J. Brabec, S.A. Ponomarenko, Organic Electronics, 2016, 32, 157 (doi: 10.1016/j.orgel.2016.02.027).  
 [6] Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin, S.N. Chvalun, T. Ameri, C.J. Brabec, S.A. Ponomarenko, Proc. SPIE, 2015, 9567, 95670W (doi: 10.1117/12.2187454).  
 [7] O.V. Kozlov, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N. Kausch-Busies, D.Yu. Paraschuk, Y. Olivier, D. Beljonne, J. Cornil, M.S. Pshenichnikov, Adv. Energy Mater., 2015, 5, 1401657 (doi: 10.1002/aenm.201401657).  
 [8] J. Min, C. Bronnbauer, Z.-G. Zhang, C. Cui, Y.N. Luponosov, I. Ata, P. Schweizer, T. Przybilla, F. Guo, T. Ameri, K. Forberich, E. Spiecker, P. Bauerle, S.A. Ponomarenko, Y. Li, C.J. Brabec, Adv. Funct. Mater., 2016, 26, 4543 (doi: 10.1002/adfm.201505411).



## Новые эластомеры с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой

Чвалун С.Н.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
ул. Профсоюзная 70, г. Москва, 117393; эл. почта: s-chvalun@yandex.ru

Проект посвящен фундаментальной проблеме современного материаловедения - развитию научных принципов создания и модификации новых эластомерных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установлению взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. Особое внимание будет уделено структурным и термодинамическим аспектам перехода пластик – эластомер, а также области перехода от упругих деформаций к пластическим.

Развитие современного материаловедения требует создания материалов, обладающих уникальным набором характеристик: память на механические воздействия, повышенные демпфирующие свойства, особая температурная зависимость модуля упругости, высокая степень обратимого сокращения при тепловых воздействиях. Возможным решением этой проблемы является осуществление тонкой настройки физико-механических свойств материала уже на стадии его синтеза. Так, например, использование металлоценовых катализаторов позволяет регулировать молекулярные характеристики полимеров и их молекулярную структуру. Полученные таким образом полимеры характеризуются широким спектром механических свойств и различной надмолекулярной структурой. Роль узлов трехмерной сетки в них выполняют небольшие кристаллиты, в то время как основная доля полимера находится в высокоэластическом состоянии. Сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами при большой концентрации низкомолекулярной добавки обладают низкой кристалличностью (<15%) и проявляют типичное эластомерное поведение. По мере снижения концентрации сомономера кристалличность увеличивается, и материал начинает показывать упруго-пластическое поведение. Изменение концентрации узлов сетки молекулярных зацеплений можно осуществлять также введением наноразмерных добавок или жидкокристаллических доменов (физические узлы) или радиационных дефектов (химические узлы). Нами был разработан комплексный подход к исследованию материалов с регулируемой структурой и физико-механическими характеристиками, включающий в себя применение методов рентгеновского излучения в больших и малых углах, дифференциальной сканирующей калориметрии (в том числе, оценки энергетической и энтропийной составляющих деформации), теоретические модели, включающие в рассмотрение негауссову статистику полимерной цепи (Ховарда и лабильных узлов сетки зацеплений). В частности, был проведен комплексный анализ механизма деформации полиолефинов, разветвленного полиэтилена и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами.

Для исследования термоэластичности и моделирования процессов образования физических и химических узлов зацеплений были получены кривые "истинное напряжение – истинная кратность вытяжки" для изотропных и ориентированных образцов изотактического полипропилена (иПП) с различной термической предысторией, а также облученных образцов полиолефинов с низкой степенью кристалличности. Рассчитанные истинные кривые растяжения использовали для определения концентрации узлов сетки зацеплений. Механическое поведение таких систем, как правило, не описывается классической теорией высокоэластичности (Гауссовой статистикой), а является более сложным. Для анализа механизма деформации можно использовать различные модели, применяемые для описания эластичности не только каучуков, но и термоэластопластов. Одна из них предложена Ховардом и основана на негауссовой статистике макромолекул при больших деформациях и ограниченной растяжимости цепей между узлами. Согласно этой модели, напряжение при больших деформациях определяется двумя компонентами: постоянной силой трения, эквивалентной пределу текучести, и энтропийной силой, обусловленной деформацией макромолекулярной сетки эластомера. Подход Дой и Эдвардса основывается на теории упругости в

гауссовом приближении с учетом топологических ограничений в переплетенных цепях и предложен. В этой модели свободная энергия отдельных участков цепей между узлами зацеплений описывается обычной статистической теорией, тогда как уменьшение энтропии вследствие сплетений с соседними цепями учитывается количеством лабильных узлов, которые могут свободно скользить вдоль длины цепей между зацеплениями. Степень свободы лабильных узлов измеряется параметром проскальзывания. Ограничения, вызванные зацеплениями цепей, препятствуют растяжению цепи еще до того, как предел растяжения отдельной макромолекулы будет достигнут. Сравнение модуля лабильных узлов исследуемых пленок изотактического полипропилена показывает его зависимость от степени кристалличности: чем больше кристалличность, тем больше вклад лабильных узлов в общее напряжение при деформации. Это заключение согласовывается с предпосылками модели о том, что мелкие и дефектные кристаллиты выполняют роль лабильных узлов физической сетки зацеплений. Модуль узлов зацеплений может быть отнесен к неустраняемым узлам, плотность которых остается постоянной при деформации и не зависит от степени кристалличности. Их присутствие объясняется наличием некоторых топологических ограничений, т.е. зацеплений.

Методами ДСК и рентгеновской дифракции исследованы структурные изменения в изотропном и ориентированном линейном полиэтилене (ПЭ) различной молекулярной массы, происходящие в результате действия гамма - радиации. Существенные отличия в структуре, а также в термическом и механическом поведении облученных образцов связаны с различной локализацией и эффективностью процессов сшивания и деструкции цепей в зависимости от молекулярной массы и морфологии ПЭ. Выполненное исследование позволило экспериментально подтвердить, что локализация и эффективность основных радиационно-химических макромолекулярных превращений зависит от распределения напряжения в макромолекулах, которое определяется не только морфологией образца, но и его молекулярной массой. Впервые установлено, что в ориентированных образцах равной степени вытяжки, но различной молекулярной массы облучение вызывает различные эффекты, обусловленные принципиальным различием структуры низко- и высокомолекулярных ориентированных образцов. В низкомолекулярных ориентированных образцах определяющим радиационным эффектом является разрыв проходных внутрифибриллярных макромолекул в аморфных областях, что вызывает катастрофическое понижение эффективного продольного размера кристаллитов. В ориентированных образцах высокой молекулярной массы, как и в изотропных образцах, решающим является эффект сшивания, проходящий как в аморфных, так и в кристаллических областях полимера. Различие исходной морфологии изотропных и ориентированных образцов приводит к образованию в них в результате облучения различных сеток. В нерастянутых матах после разрыва напряженных проходных макромолекул, связывающих кристаллические пластины, основным процессом становится внутримолекулярное сшивание в кристаллах вблизи поверхности складок, которое, однако, менее эффективно по сравнению с межмолекулярным сшиванием изотропного блочного ПЭ.

Таким образом, сравнительный анализ структурных, физико-механических и теплофизических данных, полученных для широкого круга эластомеров и термоэластопластов, а также применение к ним общих современных теоретических подходов (теория эластичности сеток с топологическими зацеплениями, негауссова статистика полимерных цепей в условиях высокой деформации) оказались важными для развития фундаментальных представлений о природе и механизме высокоэластичности. В результате выполнения проекта получены новые данные о механизме и специфике деформационного поведения различных материалов, что позволило дать научно обоснованные рекомендации по направленному изменению их характеристик, а также пополнить общие представления о взаимосвязи между структурой и свойствами полимерных систем.

**Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-01402).**

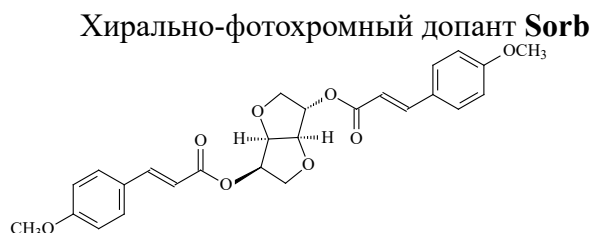
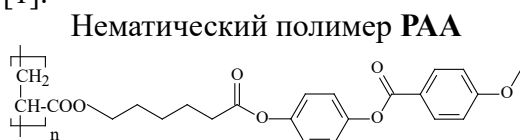
## Фото- и электроуправляемые холестерические композиты для фотоники

*Бобровский А.Ю., Рябчун А.В., Шибеев В.П.*

<sup>1</sup> Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр. 3, г. Москва, 119991; эл. почта: bbrvsky@yahoo.com

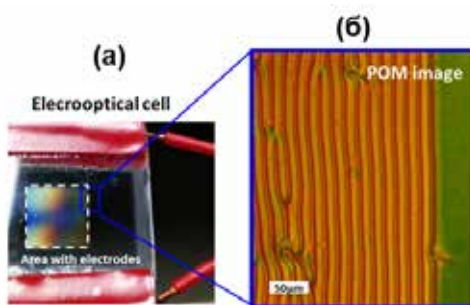
Сочетание периодической спиральной надмолекулярной структуры холестерических жидких кристаллов с их высокой чувствительностью к внешним полям позволяет рассматривать их как очень перспективные материалы для различных применений в фотонике, оптоэлектронике, для создания оптических сенсоров и т.д. Введение фотохромных групп в полимерные или низкомолекулярные композиты делает возможным получение большого разнообразия новых материалов с фоторегулируемыми оптическими свойствами. Данный доклад представляет результаты, полученные в проекте РНФ в области создания новых фотохромных холестерических систем, которые могут найти широкое применение в разных областях фотоники.

Первая часть доклада посвящена созданию стабильных поляризационно-селективных решёток за счёт фоторегулирования шага спирали в полимерной холестерической смеси **1** на основе нематического гребнеобразного полимера **РАА** допированного хирально-фотохромным соединением **Sorb** [1].



Запись решёток осуществлена за счёт облучения плёнок таких смесей УФ светом с пространственной модуляцией интенсивности. УФ облучение приводит к необратимой E-Z фотоизомеризации хирально-фотохромного допанта сопровождающейся раскруткой холестерической спирали и сдвигом пика селективного отражения света в длинноволновую область спектра. Показано, что решётки записанные таким способом (рис. 1) сильно селективны по отношению к циркулярно-поляризованному свету определённого направления (право-циркулярно-поляризованный свет дифрагирует с большой эффективностью, тогда как лево-циркулярно-поляризованный свет проходит сквозь решётку практически без изменений).

Введение небольшого количества хирально-фотохромного допанта **Sorb** в нематический полимер **РАА** позволило получить холестерическую смесь **2** с большим шагом спирали (~3 мкм) и реализовать электроиндуцированные дифракционные решётки [2]. В этом случае приложение электрического поля вызывает периодическую деформацию планарной текстуры (рис. 1). Воздействие УФ-света и раскрутка спирали позволяет значительно варьировать период дифракционной решётки (от 4 до 20 мкм), а также получать более сложные, двумерные периодические структуры.

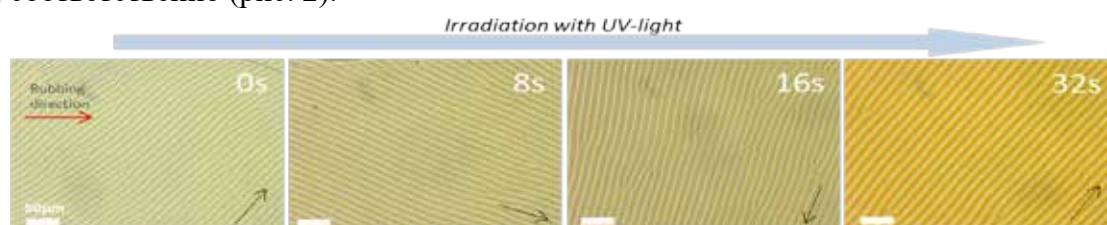


**Рис. 1.** Электрооптическая ячейка, наполненная смесью **2** (а), и поляризационно-оптическое изображение электроиндуцированной дифракционной решётки (б).

Полученные результаты открывают очень интересные возможности для создания стабильных дифракционных решёток работающих в разных областях спектра (в видимом и ближнем ИК диапазонах). Положение и ширина спектральной области эффективной дифракции легко контролируется посредством варьирования дозы УФ-облучения и концентрации хирально-фотохромного допанта.

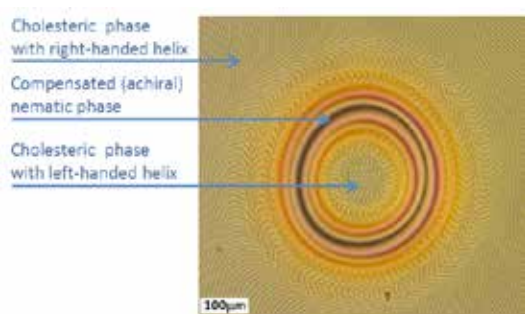
Во второй части доклада рассмотрен подход к созданию нового класса вращающихся дифракционных решёток на основе холестерических низкомолекулярных смесей [3]. С этой целью была приготовлена многокомпонентная смесь **3** с фотоиндуцированной инверсией направления закрутки спирали, содержащая низкомолекулярную нематическую смесь с добавлением хирального и хирально-фотохромного допантов. Показано, что в ячейке с гибридными (гомео-планарными) граничными условиями спонтанно формируется ориентированная шевронная доменная текстура, которая работает как фазовая решётка. В данном случае фотоизомеризация хирально-фотохромного допанта на основе азобензола обратима, что позволяет варьировать концентрацию его E и Z изомеров в холестерической смеси воздействием УФ и видимого света.

В ходе воздействия УФ и видимого света полученная решётка вращается вдоль и против часовой стрелки, соответственно (рис. 2).



**Рис. 2.** Вращение шевронной структуры хирально-фотохромной смеси **3** под действием УФ-облучения (365 нм). Поляризационный микроскоп, скрещенные поляризаторы.

Полная амплитуда вращения под действием УФ-света достигает рекордной величины  $\sim 1220^\circ$ . Кроме того, продемонстрирована возможность создания сложных периодических структур за счёт локального воздействия света (рис. 3).



**Рис 3.** Изображение сложной периодической структуры, полученной локальным облучением смеси **2** УФ светом (365 нм, доза  $\sim 100$  мкДж). Поляризационный микроскоп, скрещенные поляризаторы

Полученные уникальные фотооптические эффекты представляют собой большой интерес для фундаментальной и прикладной науки.

Результаты нашей работы демонстрируют большие перспективы использования разработанных материалов и принципов для создания функциональных оптических элементов для оптики и фотоники.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00379.

Публикации по гранту

- [1] Ryabchun A., Bobrovsky A., Gritsai Y., Sakhno O., Shibaev V., Stumpe J., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 2554 (doi: 10.1021/am507499p).
- [2] Ryabchun A., Bobrovsky A., Stumpe J., Shibaev V., Adv. Optical Mater., 2015, 3, 1462 (doi: 10.1002/adom.201500293).
- [3] Ryabchun A., Bobrovsky A., Stumpe J., Shibaev V., Adv. Optical Mater., 2015, 3, 1273 (doi: 10.1002/adom.201500159).

## Самоорганизация амфифильных макромолекул: одиночные цепи, растворы, привитые слои

*Василевская В.В.*<sup>1</sup>, *Е.Н. Говорун*<sup>2</sup>, *М.К. Глаголев*<sup>1</sup>, *А.А. Глаголева*<sup>1</sup>, *А.А. Лазутин*<sup>1</sup>, *Д.Е.Ларин*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва ул. Вавилова 28

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Амфифильные макромолекулы содержат группы, имеющие различное сродство с полярными и неполярными растворителями и друг другом. Различный характер взаимодействий звеньев, включенных в единую цепь, с растворителем и между собой приводит к возникновению в растворах и расплавах таких макромолекул сложных микропорядоченных состояний и обуславливает широкое применение амфифильных макромолекул в самых различных областях, таких как нанотехнология, наномедицина, геновая инженерия.

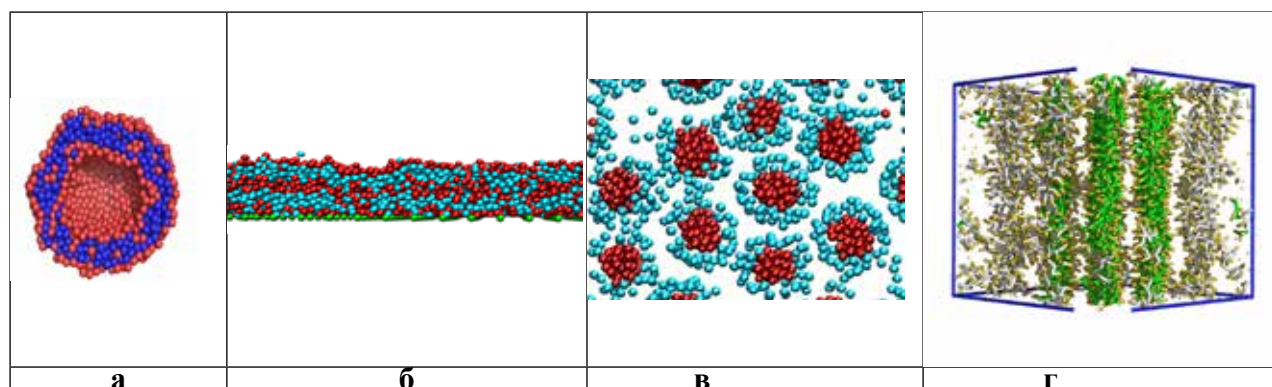


Рис. 1.

Нами были исследованы макромолекулы, в которых амфифильными являются собственно мономерные звенья и впервые описаны случаи спонтанной самоорганизации таких макромолекул с формированием глобулы-везикулы (Рисунок 1а), сверхтонких полимерных покрытий (Рисунок 1б) и системы упорядоченных нитей в привитых слоях (Рисунок 1в), обнаружено явление индуцированного жидкокристаллического упорядочения в смесях гибких и жестких амфифильных цепей (Рисунок 1г).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00745.

Публикации по гранту

A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, and A. R. Khokhlov., *Macromolecul. Theory and Simul.*, 2015, 24, 393 (doi: 10.1002/mats.201500024).

A. A. Lazutin, E. N. Govorun, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.*, 2015, 142, 184904 (doi: 10.1063/1.4920973).

D. E. Larin, A. A. Lazutin, E. N. Govorun, V. V. Vasilevskaya, *Langmuir*, 2016 (doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01208).

M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Macromolecules* 2015, 48, 3767 (doi: 10.1021/acs.macromol.5b00188).

A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, *Polym. Sci. A*, 2016, 58, 292 (doi: 10.1134/S0965545X16020097).

A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Soft Matter*, 2016, 12, 5138 (doi: 10.1039/C6SM00747C).

M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.*, 2016 (в печати).

## Функциональная роль малой некодирующей 6S РНК из бактерии *rhodobacter sphaeroides*

Елкина Д.А.<sup>1</sup>, Вебер Л.<sup>2</sup>, Буренина О.Ю.<sup>1</sup>, Кубарева Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет и НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; эл. почта: d.jolk@yahoo.com;

<sup>2</sup> Институт микробиологии и молекулярной биологии, Университет имени Ю. Либиха, Гиссен, Германия.

Одной из основных функций малой некодирующей 6S РНК является ингибирование экспрессии генов в условиях недостатка питательных веществ и продление тем самым жизни бактерий в стрессовых условиях. Поэтому 6S РНК может рассматриваться как потенциальная мишень для разработки антибактериальных препаратов. На сегодняшний день практически все исследования 6S РНК проведены в *E. coli*, хотя согласно результатам биоинформатического анализа ген 6S РНК (*ssrS*) встречается более чем в 1600 видах прокариотических организмов. Единичные экспериментальные данные о 6S РНК из патогенных бактерий *Legionella pneumophila*, *Helicobacter pylori*, *Staphylococcus aureus* и др. указывают на явные отличия механизмов их действия от принципов функционирования 6S РНК *E. coli* [1]. В этой связи актуальной задачей является выяснение свойств и функций 6S РНК в различных бактериях, а также поиск новых 6S РНК. Объектом нашего исследования являлась *R. sphaeroides* – модельный организм для изучения влияния окислительного стресса на разнообразные механизмы регуляции жизнедеятельности клетки.

В рамках настоящего проекта нами впервые определены профили экспрессии 6S РНК из *R. sphaeroides* в различных условиях клеточного роста. Наиболее эффективный синтез 6S РНК наблюдался на стадии активного роста клеточной культуры *R. sphaeroides*, а не в стационарной фазе, как для большинства изученных бактерий, в том числе *E. coli*. Ранее такая особенность была обнаружена нами только для дополнительной 6S-2 РНК *B. subtilis*, однако в этой бактерии экспрессируется и основная 6S-1 РНК, гомологичная 6S РНК *E. coli* [2]. Высокая концентрация 6S РНК в благоприятных для *R. sphaeroides* условиях поднимает ряд вопросов о ее функциональной роли в регуляции транскрипции. Тем не менее, предсказанная вторичная структура молекулы является типичной «6S РНК-подобной». В экспериментах с рифампицином установлено, что 6S РНК стабильна и защищена от действия нуклеаз, что является косвенным признаком её комплексообразования с РНК-полимеразой.

С помощью метода блот-гибридизации в варианте Нозерн (модифицированного для обнаружения РНК малой длины) удалось установить *in vivo* факт транскрипции с матрицы 6S РНК комплементарных ей коротких продуктов – пРНК, что является основным свидетельством функционирования 6S РНК. При этом в стационарной фазе роста клеток синтез пРНК минимален. Длина этих транскриптов не превышает ~12 нуклеотидных остатков (н.о.), являясь минимальной по сравнению с длиной известных на данный момент пРНК из других бактерий (14–30 н.о.).

Для изучения роли 6S РНК в клетке был получен штамм *R. sphaeroides* с делецией гена 6S РНК ( $\Delta ssrS$ ), и проведен сравнительный анализ его жизнеспособности с клетками дикого типа в различных условиях роста (в том числе и стрессовых). Обнаружено, что отсутствие 6S РНК приводит к снижению скорости роста клеток  $\Delta ssrS$  в среде с повышенной концентрацией NaCl.

Таким образом, нами впервые охарактеризована 6S РНК из  $\alpha$ -протеобактерии, а также выявлено ее возможное участие в клеточном ответе на солевой стресс. Сопоставление результатов, полученных для 6S РНК из разных бактерий, позволит выявить потенциальные механизмы направленной регуляции транскрипции в клетке, например, для контроля экспрессии определенных стрессовых генов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-24-00061.

Публикации по гранту.

[1] Малые некодирующие 6S РНК бактерий. Буренина О.Ю., и др. Биохимия, 2015, 80 (11), 1641-1661 (doi: 10.1134/S0006297915110048).

[2] Phenotypic characterization and complementation analysis of *Bacillus subtilis* 6S RNA single and double deletion mutants. Hoch P.G., et al. Biochimie, 2015, 117, 87-99 (doi: 10.1016/j.biochi.2014.12.019).

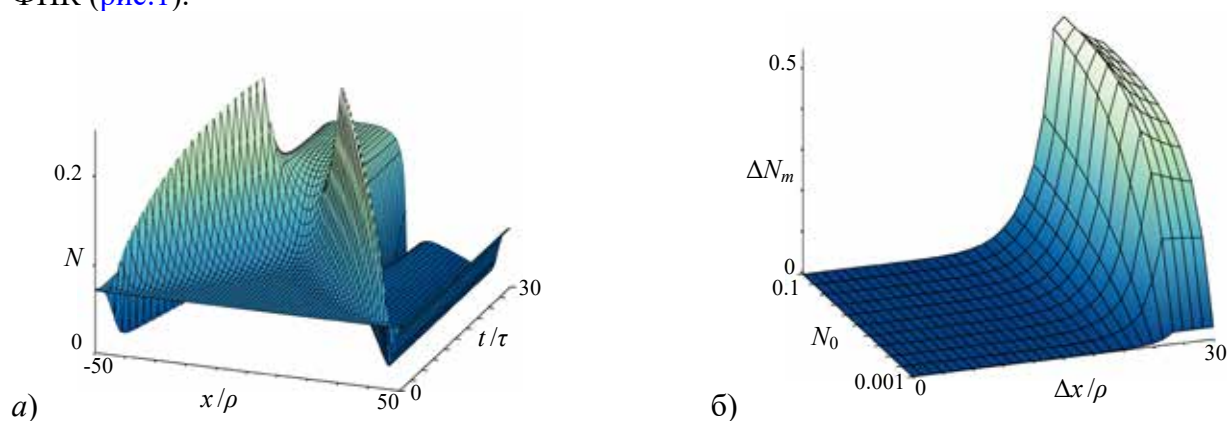
## Формирование 2D структур в фотополимеризующемся слое нестационарными световыми потоками

Абакумов Г.А., Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В., Чесноков С.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина 49, г. Нижний Новгород, 603137; эл. почта: mensov@iomc.ras.ru

Диэлектрические слои с неоднородным распределением показателя преломления находят широкое применение для создания планарных волноведущих структур, плоских элементов градиентной и дифракционной оптики. Современные фотомодифицируемые среды (фоторезисты, фотополимеризующиеся композиции) позволяют фотолитографическими методами создавать нано- и микроразмерные структуры с достаточно произвольной топологией. Однако эти процессы многостадийны и обеспечивают создание структур только в «бинарных» вариантах, притом что эффективность градиентных сред с заданным распределением показателя преломления существенно выше. В то же время, из ФПК с нейтральным компонентом (НК) за счёт неравновесных диффузионных процессов, стимулированных неоднородным распределением интенсивности актиничного излучения, могут быть созданы полимерные материалы с плавно меняющимися и, при этом, эффективными по амплитуде концентрационными неоднородностями, которые могут служить основой для плоской градиентной оптики. Здесь реализуется механизм вытеснения нейтрального компонента из областей с большей конверсией и накопление его в теневом участке. Благодаря различию оптических свойств НК и полимера это открывает возможность создания 2D полимерных структур с заданным распределением показателя преломления за счёт диффузионного перераспределения компонентов ФПК при нестационарной фотополимеризации – воздействии на однородный слой ФПК светом с движущейся границей освещённости.

Для исследования возможности реализации этого процесса была разработана диффузионная модель, которая описывает процесс перераспределения компонентов в слое ФПК при иницировании полимеризации светом с заданным пространственно-временным распределением интенсивности. Методами численного моделирования исследованы процессы неоднородной фотополимеризации ФПК при перемещении с постоянной скоростью границы света и тени иницирующего излучения. Определена возможность вытеснения НК вдоль полимеризующегося слоя движением границы освещённости. Изучено влияние скорости сближения двух границ освещённости на эффективность формирования локальной области с повышенной концентрацией нейтрального компонента в слое ФПК (рис.1).

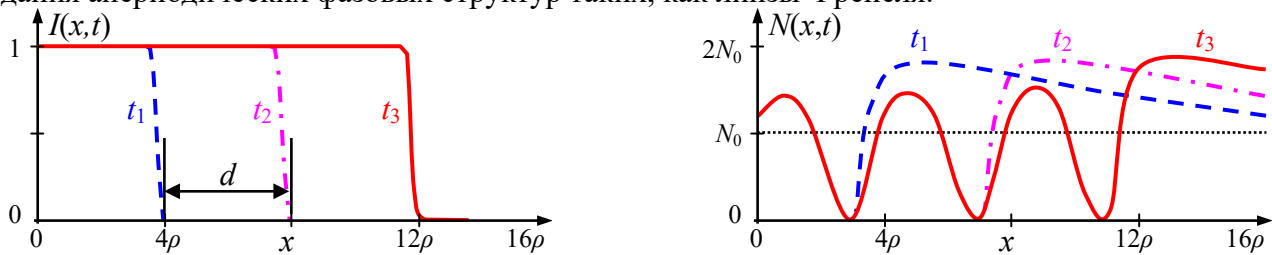


**Рис. 1** – Эволюция распределения концентрации НК при встречном движении границ освещённости – (а) и зависимость повышения концентрации НК от его исходного содержания и трассы перемещения границ – (б).

Показано, что локальное повышение концентрации НК может достигать 60 масс.% при её начальном содержании 10 масс.%. Такие стимулированные нестационарным неоднородным излучением диффузионные процессы формирования концентрационных неоднородностей НК в

ФПК позволяют не только эффективно создавать неоднородно-структурированные полимерные материалы, но и открывают возможность для реализации одностадийных процессов оптического дизайна таких материалов: фигурное кромление, формирование монолитных обечаек и иных конструктивов.

Исследована возможность оптического создания полимерных фазовых решёток путём прерывистого смещения границы тени вдоль полимеризующегося слоя (рис.2). Показано, что дискретно перемещая всего лишь одну границу света и тени вдоль полимеризующегося слоя, можно создавать стабильные полимерные структуры с периодическим распределением показателя преломления. При этом период получаемых объёмных решёток можно варьировать в достаточно широких пределах за счёт задания шага смещения границы, в том числе и не эквидистантного для создания аperiодических фазовых структур таких, как линзы Френеля.



**Рис. 2** – Распределение концентрации НК ( $N$ ) в различные моменты времени при фотополимеризации светом ( $I$ ) с дискретно перемещаемой границей освещённости.

Для практической реализации предложенных методов исследовано влияние добавок НК – метанола, 1-бутанола и ацетонитрила к ФПК на основе диметакрилатов ДМПЭГ-1, ДМПЭГ-3, ОКМ-2 и МДФ-2 на вязкость композиций и кинетику их фотополимеризации под действием видимого излучения. Создана оригинальная фотолитографическая система, позволяющая формировать градиенты освещённости на диффузионных масштабах и обеспечивать перемещение границ освещённости в широком диапазоне скоростей. Проведены экспериментальные исследования по локализации НК в заданном участке слоя ФПК и оптическому формированию стабильных периодических и квазипериодических 2D-структур с объёмным распределением показателя преломления в полимерном слое.

Разработанные композиции и предложенные новые способы оптической печати однослойных 2D полимерных структур с заданным распределением показателя преломления лягут в основу новых печатных технологий получения материалов и устройств фотоники.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00137.

Публикации по гранту

[1] Baten'kin M.A., Mensov S.N., Morozova M.A., Polushtaytsev Yu.V. Journal of Polymer Research, 2015, Vol.22, no.12, Article ID 247.

[2] Федосеев В.Б. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики, 2015, Т.149, вып.5, с.1057-1067.

[3] Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Абакумов Г.А. Химия Высоких Энергий, 2016, №3, с.202-206.

[4] Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. Оптика и спектроскопия, 2016, Т.121, №3, с.473-479.

[5] Арсеньев М.В., Хамалетдинова Н.М., Баранов Е.В., Чесноков С.А., Черкасов В.К. Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, №7, с.1805-1813.



## **Мультифункциональные липосомальные наноконтейнеры на основе электростатических комплексов анионных липосом и сферических поликатионных щёток**

*Сыбачин А.В., Заборова О.В., Ефимова А.А., Ярославов А.А.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1-3, г. Москва, 119991;  
эл. почта: sybatchin@mail.ru

Сферические бислойные липидные везикулы- липосомы- давно используются в качестве контейнеров для доставки биологически активных веществ. Несмотря на значительный прогресс в этой области и присутствия ряда липосомальных форм лекарств на рынке, ряд вопросов, представляющих огромный интерес как для фундаментальной науки, так и для промышленности, остаётся неизученным. Так, например, ограниченный малый объём липосомальных контейнеров существенно ограничивает дозу доставляемого вещества. Увеличение размера индивидуальной липосомы приводит к существенному уменьшению эффективности захвата биологически активного вещества, что снижает интерес к таким системам. Другим существенным недостатком липосомальных контейнеров является невозможность создания мультикомпонентных форм, в которых доставляемые вещества находятся в заранее заданной пропорции.

Для преодоления этих недостатков мы представляем подход, основанный на формировании электростатического комплекса сферических поликатионных щёток и анионных липосом. Это позволяет аккумулировать на поверхности щёток десятки липосом, что с одной стороны увеличивает эффективный объём наноконтейнера, а с другой стороны открывает возможность создания мультифункциональных систем. Использование смеси липосом нескольких типов, в которой каждый тип липосом имеет одинаковый химический состав мембраны, а внутренний объём заполнен индивидуальным соединением, позволило продемонстрировать, что состав комплекса липосомы/поликатионные щётки строго соответствует исходному составу липосомальной смеси, которую использовали для адсорбции на полимер.

Таким образом, предложенный способ позволяет сформировать липосомальный наноконтейнер с увеличенной ёмкостью, а также создавать мультифункциональные наноконтейнеры с чётко заданным составом.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00255**

Публикации по гранту

[1] Yaroslavov A.A., Sybatchin A.V., Zaborova O.V., Migulin V.A., Samoshin V.V., Ballauff M., Kesselman E., Schmidt J., Talmon Y., Menger F.M., *Nanoscale*, 2015, 7, 1635-1641 (doi: 10.1039/C4NR06037G).

## Исследование механизма синтеза Фишера-Тропша на нанесенных металлических катализаторах с использованием параводорода

*Ковтунов К.В., Буруева Д.Б., Сальников О.Г., Коптюг И.В.*

Международный томографический центр СО РАН, ул. Институтская 3А, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: kovtunov@tomo.nsc.ru

Несмотря на огромные усилия, направленные на изучение синтеза Фишера-Тропша в течение последних 90 лет, механизм данного процесса все еще остается неясным и до конца неизученным. Можно ожидать, что детальное понимание особенностей протекания процесса приведет к значительно большей гибкости применения синтеза Фишера-Тропша на практике ввиду сложности реакций, при которых адсорбированные на поверхность СО и Н<sub>2</sub> превращаются в углеводороды, содержащие несколько С-С и С-Н связей. Ввиду того, что в результате синтеза образуются многочисленные продукты с различной длиной углеродной цепочки и различными функциональными группами, наличие которых в свою очередь подразумевает существование различных путей реакции и образование различных интермедиатов, описание и установление механизма реакции синтеза Фишера-Тропша сложно и требует детального изучения с применением самых современных инструментальных методов. Селективность данного процесса является ключевой проблемой как в современной органической химии, так и с точки зрения гетерогенного катализа. Все вышеперечисленное однозначно указывает на важность и необходимость детального понимания механизма синтеза Фишера-Тропша, которое невозможно без привлечения современных методов анализа, моделирования и разработки новых каталитических систем. Поэтому основной задачей данной работы является всестороннее исследование механизма реакции синтеза Фишера-Тропша с использованием метода индуцированной параводородом поляризации ядер. Этот метод уже зарекомендовал себя как мощный высокочувствительный инструмент для исследования гомогенных и гетерогенных каталитических процессов, протекающих с участием молекулярного водорода. Значительное усиление (до 10000 раз) сигнала ЯМР за счет использования параводорода в таких процессах позволяет не только устанавливать основные пути реакции, но и регистрировать образование промежуточных короткоживущих интермедиатов, определение структуры которых затруднительно и зачастую невозможно другими методами.

Синтезированные в ходе выполнения данного проекта металлические катализаторы были исследованы на предмет получения детальной информации о механизмах различных каталитических реакций с участием молекулярного водорода. Впервые в мировой практике полностью дейтерированный субстрат (пропилен-d6) был использован для исследования механизма реакции гидрирования методом ИППЯ [1]. Было установлено, что поляризация наблюдается не только для продукта, но и для исходного субстрата. На основе анализа полученных результатов сделан вывод о том, что поляризация ядерных спинов пропилена возникает главным образом за счет дегидрирования поляризованного пропана. Также данные катализаторы были использованы для изучения эффекта сильного взаимодействия металл-носитель [2]. Показано, что эффект СВМН для восстановленных при 500 °С Pd/TiO<sub>2</sub> катализаторов, заключающийся в образовании Pd<sup>δ+</sup>, значительно снижает возможность парного присоединения молекулярного водорода. Кроме того, было изучено влияние предварительной обработки данных катализаторов в восстановительной/окислительной средах на активность и селективность парного присоединения водорода к ненасыщенным углеводородам [3]. Показано, что окисленное состояние металла может приводить к полной потере ИППЯ. Установлено влияние субстрата на величину ИППЯ.

Продолжением работы по установлению механизма реакции стало исследование селективного присоединения молекулярного водорода к тройной С-С связи пропина на стекловолнокистном катализаторе Pd/алюмосиликат [4]. С помощью метода ИППЯ были определены энергии активации присоединения молекулярного водорода к субстрату. Установлено, что в интервале температур

175-275 °С энергии активации присоединения  $H_2$  к тройной связи по парному и непарному пути имеют близкие значения (60-70 кДж/моль), которые согласуются с литературными данными для селективного присоединения водорода к тройной связи. На основе полученных результатов сделан вывод, что парное и непарное присоединение водорода к тройной связи протекает на активных центрах схожей структуры.

Были также выполнены исследования, направленные на получение механистической информации о реакциях гетерогенного гидрирования и гидрообессеривания. Так, нами была предложена схема гидрирования ряда шестичленных циклических углеводородов (бензол, циклогексен, 1,3- и 1,4-циклогексадиен) на  $Rh/TiO_2$ ,  $Pd/TiO_2$  и  $Pt/TiO_2$  катализаторах с учетом стадии парного присоединения молекулярного водорода [5]. В свою очередь при использовании метода ИППЯ в механистическом исследовании гидродесульфуризации тиофена на  $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  катализаторе нам удалось дифференцировать различные реакционные пути и показать, что данная реакция преимущественно протекает по пути гидрирования с последующим разрывом связи C-S [6]. Полученные результаты уникальны и не имеют аналогов в мировой практике, что позволяет использовать разработанные подходы и для исследования синтеза Фишера-Тропша.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00445.**

Публикации по гранту

[1] Kovtunov K.V., Truong M.L., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Bukhtiyarov V.I., Coffey A.M., Waddell K.W., Koptuyug I.V., Chekmenev E.Y., *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 28234-28243 (doi: 10.1021/jp508719n).

[2] Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Burueva D.B., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I., Koptuyug I.V., *ChemCatChem*, 2015, 7, 2581-2584 (doi:10.1002/cctc.201500618).

[3] Salnikov O.G., Burueva D.B., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov A.V., Khudorozhkov A.K., Prosvirin I.P., Kovtunova L.M., Barskiy D.A., Bukhtiyarov V.I., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V., *Catalysis Today*, 2016, статья в печати, доступна онлайн (doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.030).

[4] Salnikov O.G., Barskiy D.A., Burueva D.B., Gulyaeva Y.K., Balzhinimaev B.S., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V., *Applied Magnetic Resonance*, 2014, 45, 1051-1061 (doi: 10.1007/s00723-014-0586-7).

[5] Burueva D.B., Salnikov O.G., Kovtunov K.V., Romanov A.S., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Koptuyug I.G., *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120, 25, 13541-13548 (doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03267).

[6] Salnikov O.G., Burueva D.B., Barskiy D.A., Bukhtiyarova G.A., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V., *ChemCatChem*, 2015, 7, 3508-3512 (doi: 10.1002/cctc.201500691).

## Исследование структуры и свойств модельных Pd-In катализаторов жидкофазного гидрирования замещенных алкинов

Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.Н., Рассолов А.В., Баева Г.Н.,  
Криворученко Д.С., *Стахеев А.Ю.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта im@ioc.ac.ru

Селективное гидрирование замещенных углеводородов – один из наиболее значимых процессов для лабораторной и промышленной практики, позволяющий решать вопросы, связанные как с каталитической очисткой исходных соединений, так и с синтезом сложных молекулярных систем, используемых в фармацевтической и пищевой промышленности. Например, селективное гидрирование ацетиленовых соединений – многотоннажный процесс, который применяется для очистки товарных олефинов от примесей ацетиленовых соединений, отравляющих катализаторы полимеризации. Кроме того, парциальное гидрирование дизамещенных алкинов является одной из ключевых стадий тонкого органического синтеза для получения *цис*- и *транс*-изомеров.

Традиционно селективное гидрирование проводят на палладиевых катализаторах, однако их селективность в области высоких конверсий исходного алкина недостаточна. Одним из эффективных методов повышения селективности Pd катализаторов может быть их модифицирование вторым металлом с последующим формированием биметаллических частиц, на которых процесс протекает с существенно более высокой селективностью. В последние годы проявляется повышенный интерес к биметаллическим композициям на основе Pd, в состав которых входят элементы IIIa или IVa группы. Ярким примером такой композиции является Pd-Ga система, обладающая весьма благоприятным соотношением активность-селективность в газофазном гидрировании алкинов. Существенный недостаток Pd-Ga катализаторов при их использовании в жидкофазных процессах заключается в окислении Ga компонента с образованием Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к разрушению биметаллических частиц и, как следствие, снижению селективности процесса по целевому олефину.

Перспективной альтернативой Pd-Ga-системам могут служить Pd-In-катализаторы. Как и галлий, индий находится в IIIa группе периодической таблицы и является его электронным аналогом. Кроме того, Pd и In имеют близкие атомные радиусы, что потенциально может способствовать образованию Pd-In сплава. Дополнительное преимущество Pd-In-катализаторов заключается в их более высокой стабильности и устойчивости к окислению в сравнении с Pd-Ga системами.

В рамках данного исследования катализаторы, полученные нанесением из PdIn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub> комплекса на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, изучены в реакции селективного гидрирования алкинов различного строения. Формирование активного компонента PdIn катализаторов исследовано методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии адсорбированного СО и температурно-программируемой десорбции водорода (ТПД). По результатам исследования подтверждено формирование биметаллических PdIn наночастиц, причем установлено, что на поверхности PdIn наночастиц присутствуют преимущественно атомы Pd, изолированные друг от друга атомами индия, о чем свидетельствует исчезновение сдвига линии СО, возникающего в результате латерального диполь-дипольного взаимодействия между адсорбированными молекулами СО, и резкое падение интенсивности линии СО, адсорбированного в мостиковой форме.

Показано, что Pd-In-катализаторы обладают высокой селективностью в гидрировании интернальных алкинов, сопоставимой с селективностью коммерческого катализатора Линдлара, использованного в качестве образца сравнения. При этом сходные характеристики «активность-селективность» достигаются при существенно более низком содержании Pd. В значительно меньшей степени положительный эффект от введения In выражен при гидрировании терминальных алкинов. По результатам детального изучения характера влияния In на протекание реакции можно заключить,

что селективность процесса определяется как кинетическим фактором (снижением скорости гидрирования олефинового интермедиата), так и термодинамическим фактором (увеличением прочности адсорбции алкинового соединения относительно олефинового интермедиата).

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А.С. Кашина за исследование образцов методом электронной микроскопии, а также проф. М.Н. Варгафтिका (ИОНХ РАН) и к.х.н. И.А. Якушева (ИОНХ РАН) за предоставленный образец  $\text{PdIn}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  комплекса.

## **Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФ №16-13-10530.**

Публикации по гранту

[1] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

[2] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 617. DOI: 10.1134/S002315841605013.

[3] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 625. DOI: 10.1134/S0023158416050141.

[4] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Murzin V.Yu., Zubavichus Ya.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

## Дифференциальная селективность катализатора в исследованиях сложных каталитических процессов

*Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Ярош Е.В., Лагода Н.А.*

Иркутский государственный университет, химический факультет, ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664003;  
эл. почта: aschmidt@chem.isu.ru

Исследования механизмов функционирования каталитических систем сложных каталитических реакций представляют собой нетривиальную задачу. Вследствие протекания сопряженных с основным каталитическим циклом (циклов) процессов формирования, дезактивации и регенерации катализатора, оптимальным является использование методов исследования, результаты которых не зависят от количества активного катализатора, а определяются исключительно его природой. В качестве таких методов нами предлагаются подходы, базирующиеся на изучении закономерностей дифференциальной селективности каталитической системы, поскольку она, в отличие от активности катализатора, являющейся традиционно измеряемым параметром каталитических реакций, не зависит от концентрации активного катализатора. На примере хорошо изученных реакций Сузуки-Мияуры и Мицороки-Хека с арилбромидами и арилиодидами нами было показано, что в условиях искусственно создаваемой многомаршрутности (т.е. при проведении реакции с несколькими близкими по своей химической природе конкурирующими субстратами) анализ зависимости дифференциальной селективности от природы и концентрации веществ-участников реакции позволяет определить степень обратимости отдельных элементарных стадий каталитических циклов [1, 2]. Кроме того, анализ интегральных кинетических кривых расходования конкурирующих субстратов позволяет сделать надежные выводы о природе быстрых и медленных стадий каталитических циклов сложных каталитических реакций [1]. Адекватность предлагаемых подходов, продемонстрированная на примере реакций Сузуки-Мияуры и Мицороки-Хека с арилгалогенидами, позволяет предложить их использование для изучения механизмов других сложных каталитических процессов. Так нами было проведено комплексное исследование механизма крайне привлекательной с практической точки зрения модификации реакции Мицороки-Хека, в которой роль арилирующего агента выполняют ангидриды ароматических кислот. Изучение закономерностей дифференциальной селективности конкурентных реакций с использованием анализа так называемых фазовых траекторий реакции в условиях конкуренции пары алкенов или пары ангидридов ароматических кислот позволило установить необратимый характер стадий каталитического цикла с их участием, а также установить ее протекание исключительно в растворе на молекулярных комплексах палладия [3]. Анализ интегральных кинетических кривых расходования конкурирующих алкенов указывал на их участие в быстрых стадиях каталитического цикла. Результаты анализа интегральных кинетических кривых расходования конкурирующих ароматических ангидридов в совокупности с традиционными формально-кинетическим исследованием и анализом гамметовских зависимостей указывали на быстрый характер стадии с участием ангидридов. В результате предложена схема механизма функционирования «безлигандных» каталитических систем реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00062.**

Публикации по гранту

[1] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Catal. Sci. Tech, 2014, 4, 3439 (doi: 10.1039/c4cy00479e).

[2] Cano R., Schmidt A.F., McGlacken G.P., Chem. Sci., 2015, 6, 5338 (doi: 10.1039/c5sc01534k).

[3] Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Кинетика и катализ, 2015, 56, 190 (doi: 10.1134/S0023158415020068).

## Нанокompозиты со смешанной ионной-электронной проводимостью для нанесенных мембран: синтез и транспортные свойства

*Садиков В.А.<sup>1,2</sup>, Садовская Е.М.<sup>1,2</sup>, Беспалко Ю.Н.<sup>1</sup>, Еремеев Н.Ф.<sup>1</sup>, Скрябин П.И.<sup>1</sup>, Пелипенко В.В.<sup>1</sup>, Краснов А.В.<sup>1</sup>, Кригер Т.А.<sup>1,2</sup>, Ищенко А.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проспект Ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090;

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск, 630090;

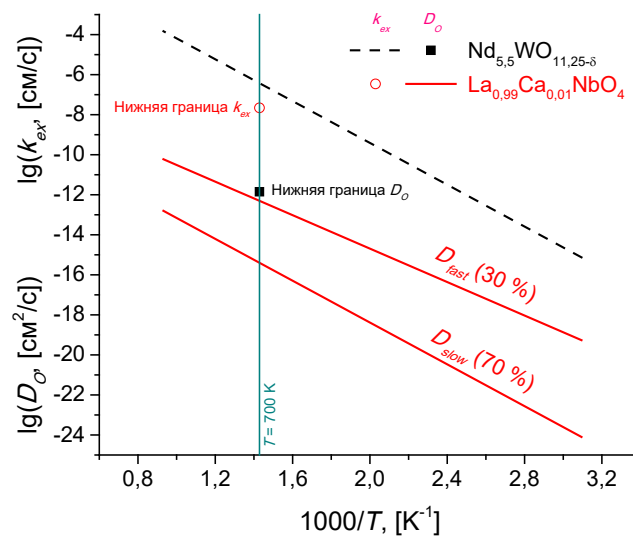
эл. почта: sadykov@catalysis.ru

Для создания тонкослойных нанесённых мембран для выделения кислорода из воздуха и окисления им различных видов топлива в синтез-газ, а также последующего выделения водорода из водородсодержащих смесей перспективным подходом является дизайн нанокompозитов со смешанной ионной-электронной проводимостью на основе сложных оксидов, обладающие высокой кислородной проводимостью (допированный диоксид церия со структурой флюорита, допированные молибдаты лантана), протонной проводимостью (ниобаты и вольфраматы лантаноидов) и электронной проводимостью (перовскиты на основе допированных никелатов-кобальтитов празеодима и пр.).

В рамках настоящего проекта с использованием модифицированного метода Пекини [1, 2] и механохимической активации [3] были синтезированы нанокристаллические сложные оксиды. Нанокompозиты были получены методом ультразвукового диспергирования смеси оксидов в пропан-2-оле с добавлением поливинилбутираля. Для получения асимметричных нанесенных мембран суспензии наносили на планарные подложки из никель-алюминиевого пеносплава и спекали при температурах до 1100 °С, в том числе с использованием микроволнового нагрева. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Транспортные свойства спеченных образцов были изучены путем измерения электропроводности. Для дисперсных материалов, в том числе полученных растиранием спеченных таблеток, подвижность кислорода в оксидах и нанокompозитах была изучена уникальным методом термопрограммированного изотопного обмена кислорода с  $C^{18}O_2$  в статическом и проточном реакторах. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии кислорода и константы его обмена на поверхности вычислялись путём моделирования кинетических кривых.

Для сложных оксидов с анизотропной структурой ( $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ , допированные молибдаты лантана [2], слоистые никелаты лантана) на кривых термопрограммированного обмена наблюдались два пика, что свидетельствует о наличии двух типов кислорода в объеме, различающихся по подвижности и образующих каналы быстрой и медленной диффузии с коэффициентами самодиффузии  $D_{fast}$  и  $D_{slow}$ , соответственно. Так, для  $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$  две формы кислорода различаются по подвижности примерно на 3 порядка (Рис. 1). Обмен контролируется диффузией, поэтому константа поверхностного обмена может быть оценена только по нижней границе ( $k_{ex} > 2,2 \cdot 10^{-8}$  см/с при 700 К). Для  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  диффузия в объеме настолько быстрая, что обмен описывается моделью с равноценными атомами кислорода при лимитирующей стадии обмена на поверхности. Поэтому скорость диффузии определяется только по нижнему пределу:  $D_o > 1,4 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с при 700 К. Таким образом, данные протонные проводники обладают также высокой подвижностью кислорода.

Для нанокompозитов оптимизация процедур синтеза и спекания обеспечивает наноразмеры доменов составляющих фаз даже в плотных материалах. Такая развитая поверхность межфазных границ также создает быстрый канал диффузии кислорода. Для нанокompозитов  $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  –  $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$  (PNC-YDC) внедрение катионов Pr в домены YDC приводит к появлению широкого (до 70% всего кислорода в нанокompозитах) канала



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода  $D_o$  и константы поверхностного обмена  $k_{ex}$  от температуры в координатах Аррениуса для образцов  $Nd_{5.5}WO_{11.25-\delta}$  и  $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ .

быстрой диффузии с  $D_o$  до  $10^{-10}$   $cm^2/s$  при  $700^\circ K$ , что намного превышает значения  $D_o$  для перовскита  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ , известного высокой подвижностью кислорода [1].

Для асимметричных нанесенных мембран с нанокompозитными кислородпроводящими слоями оптимизированного состава при температурах  $900-1000^\circ C$  перенос кислорода с воздушной стороны в топливную смесь с метаном достигал  $5-15$   $cm^3 O_2/cm^2min$ , что удовлетворяет критерию практического применения. Нанесение на топливную сторону мембраны слоев пористых слоев нанокompозитных катализаторов обеспечивало высокие (более 90%) конверсию метана и выход синтез-газа.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-00112.

Публикации по гранту

[1] Sadykov V.A., Ereemeev, N.F., Bolotov V.A., Tanashov Yu.Yu., Fedorova, Yu.E., Amanbayeva, D.G., Bobin, A.S., Sadovskaya, E.M., Muzykantov, V.S., Pelipenko, V.V., Lukashovich, A.I., Krieger, T.A., Ishchenko, A.V., Smirnova, A.L., Solid State Ionics, 2016, 288, 76 (doi: 10.1016/j.ssi.2016.02.003)

[2] Pavlova S.N., Bepalko Y.N., Krieger, T.A., Sadykov, V.A., Pelipenko, V.V., Ereemeev, N.F., Chesalov, Y.A., Sadovskaya, E.M., Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Smirnova, A.L. Solid State Ionics, 2016, 288, 103 (doi: 10.1016/j.ssi.2016.01.026)

[3] Pavlova S.N., Bepalko Y.N., Krieger, T.A., Sadykov, V.A., Uvarov, N.F., Ionics, 2016, in press.



## Влияние дефектов подложки на распределение наночастиц катализатора при нанесении на углеродный носитель

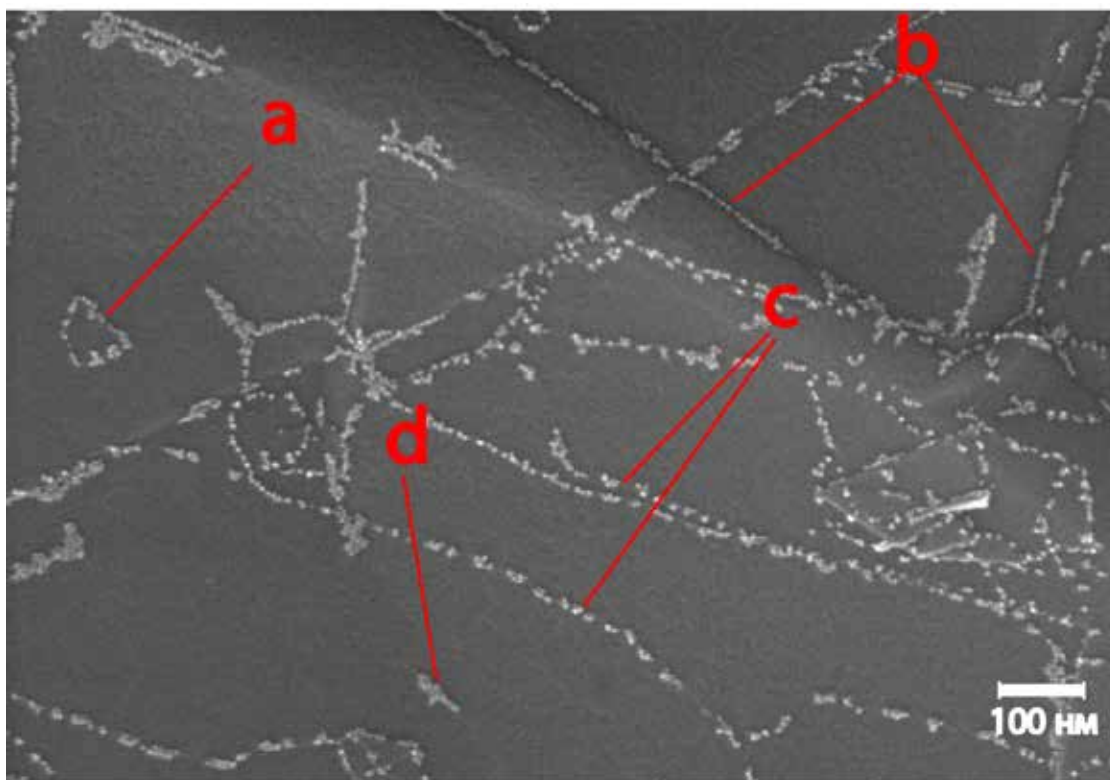
***Пенцак Е.О., Анаников В.П.***

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: p\_eugene@ioc.ac.ru

Палладиевые катализаторы на углеродной подложке (Pd/C) имеют важное значение в органическом синтезе. Системы Pd/C используются во многих типах каталитических процессов среди которых гидрирование, окисление, дегидрирование, реакции образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом и др. Исследование механизмов реакций, идущих в присутствии нанесенных катализаторов, является сложной, но актуальной проблемой. Сложность механизма определяется комплексом факторов, которые влияют на взаимодействие субстратов с частицами катализатора. Наиболее существенными факторами являются удельная площадь поверхности подложки, пористость подложки, размер частиц катализатора. Кроме данных факторов нужно учитывать, что, как правило, углеродные материалы имеют неоднородную поверхность. Если говорить о графеновых материалах, то известно, что на поверхности листов  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода присутствует целый ряд дефектов: точечные дефекты, топологические дефекты, границы листов, границы доменов и др. Данные дефекты приводят к локальным изменениям электронной плотности, что влияет на взаимодействие частиц металлического катализатора с подложкой и на их стабильность. Взаимодействие с дефектами и функциональными группами поверхности носителя может координальным образом влиять на пути протекания реакции, а также на процесс личинга катализатора. Именно поэтому данная проблема представляет огромный интерес.

В рамках настоящего проекта были получены важные результаты, открывающие новые возможности в характеристике углеродных материалов с помощью методов сканирующей электронной микроскопии. Нами была показана возможность визуализации поверхностных дефектов с помощью быстрого и доступного метода маркирования поверхности наночастицами палладия. Сам процесс маркирования может занимать всего пару часов, а с учетом оптимизации длительность процесса может быть сокращена до нескольких минут. С помощью селективного прикрепления наночастиц к дефектным областям удалось выявить расположение и плотность таких дефектов как границы доменов, точечные дефекты, границы графеновых листов [1]. Кроме того, в процессе исследования методом сканирующей-просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что для некоторых доменов с границами, обозначенными наночастицами палладия, наблюдается муаровый эффект, который, вероятно, вызван поворотным сдвигом слоев листов графена относительно вертикальной оси. Данное явление позволяет предположить существование метастабильных доменов углеродных материалов [2].

Неоднородность поверхности углеродных подложек, вызванная высоким разнообразием дефектов и их неравномерным расположением на поверхности, может приводить к неравномерному распределению наночастиц, а также к формированию различных типов каталитических центров. Эти явления могут негативно сказываться на стабильности работы катализатора. Поэтому важной задачей является унификация поверхности углеродной подложки. Для решения этой задачи на углеродный материал, в котором присутствовали различные типы дефектов, было нанесено покрытие наноразмерных слоев углерода. Микроскопическое исследование показало эффективное экранирование поверхностных дефектов и возможность получения равномерного распределения наночастиц катализатора на такой поверхности [3].



**Рис. 1.** Маркирование различных типов дефектов углеродной поверхности наночастицами палладия: а) границы графеновых слоев; б) топологические дефекты; с) границы доменов; д) локальный дефект поверхности.

Таким образом, выполнен комплекс исследований, результаты которых имеют большое значение для понимания механизмов работы катализаторов, нанесенных на углеродные материалы. Удалось создать метод визуализации дефектов углеродной поверхности, а также показана возможность экранирования дефектов подложки углеродной пленкой, полученной напылением.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01030.

Публикации по гранту

[1] Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P. and Ananikov V. P., *Chem. Sci.*, 2015, 6, 3302-3313 (doi: 10.1039/C5SC00802F).

[2] Pentsak E.O. and Ananikov V.P., *Mendeleev Commun.*, 2014, 24 (6), 327–328 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.002)

[3] Sedykh A. E., Gordeev E. G., Pentsak E. O. and Ananikov V. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 4608-4616 (doi: 10.1039/C5CP05586E)

## Экспертная система для предсказания оптимальных условий реакций снятия защитных групп

*Маджидов Т.И.<sup>1</sup>, Лин А.И.<sup>1</sup>, Нугманов Р.И.<sup>1</sup>, Климчук О.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>, Варнек А.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Казанский Федеральный Университет, Россия;

<sup>2</sup> Страсбургский Университет, Франция;

эл. почта: timur.madzhidov@kpfu.ru

В последнее время синтез сложных структур стал основной проблемой органической химии. Сложность соединений препятствует быстрому синтезу выбранных структур из-за того, что выбор стратегии синтеза становится все более и более сложным. До настоящего времени разработано множество подходов и программ для компьютерного дизайна синтеза. Однако, только в последнее время появились работы, направленные на предсказание оптимальных условий реакции. До настоящего момента выбор условий проведения химической реакции (растворитель, катализатор, температура и пр.) происходит эмпирически: химик полагается на свой опыт или информацию о подобных реакциях из литературы.

Мы предложили новый подход, который в полностью автоматическом режиме извлекает информацию об оптимальных условиях проведения реакций на основе анализа большого количества «сырых» данных по химическим реакциям. Подход основан на использовании Конденсированного графа реакции. Были разработаны инструменты, которые позволили провести очистку и стандартизацию «сырых» данных, поиск реакций, вовлекающих защитные группы различного типа, классификацию реакций на те, где защитная группа снимается и где остается. В свою очередь это позволило на основе анализа более чем 142000 реакций гидрогенирования создать таблицы реакционной способности защитных групп в условиях каталитического гидрирования, аналогичные Reactivity Charts из книги P. Wutz “Green’s Protective Group in Organic Synthesis”. Было проанализировано соответствие выводов, полученных автоматическим анализом, экспертному мнению, приведенному в упомянутой книге.

С использованием принципа схожести был разработан инструмент, который позволит предсказать оптимальные условия для реакций снятия защитных групп. В основе подходе лежит интуитивная концепция, что похожие реакции проходят в схожих условиях. Был создан инструмент, который позволяет предсказать оптимальные условия для интересующей реакции снятия защиты.

Исследование было выполнено в рамках гранта 14-43-00024 Российского научного фонда. Авторы благодарны базе данных Reaxys (RELX Group, Швейцария) за предоставленные данные, а также компании ChemAxon за лицензии на программное обеспечение, использованное для целей исследования.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-43-00024.**

Публикации по проекту

A.I. Lin, T.I. Madzhidov, O. Klimchuk, R.I. Nugmanov, I.S. Antipin, A. Varnek. Automated assessment of protective group reactivity: a step toward big reaction data analysis. J. Chem. Inf. Model. 2016, accepted for publication.

## Новый автокаталитический механизм электрохимических процессов и его применение для источников энергии

Воротынцев М.А.<sup>1,2,3</sup>, Толмачев Ю.В.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>1,3</sup>, Антипов А.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

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

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН.

эл. почта: 89636941963antipov@gmail.com

Проточные редокс батареи (ПРБ) представляют перспективное направление в электрохимической энергетике, так как для работы не требуют использования драгоценных, дефицитных или опасных веществ. Недавно был предложен способ, позволяющий добиться для них очень высокой плотности энергии на основе  $H_2$ - $BrO_3^-$  химии за счет высокой растворимости  $LiBrO_3$  и  $LiBr$  в сочетании с шести-электронным процессом восстановления  $BrO_3^-$ . Однако бромат-анион неэлектроактивен в требуемом интервале потенциалов.

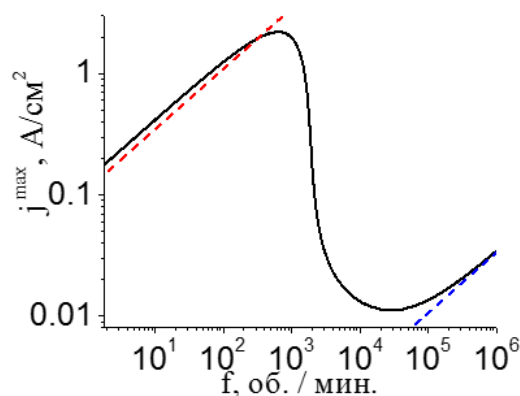
В данном исследовании [1,2] показано, что восстановление  $BrO_3^-$  можно осуществить благодаря обратимой  $Br_2/Br^-$  редокс паре. Более того, было обнаружено, что благодаря **автокаталитическому** характеру процесса даже следовые количества брома в объеме раствора позволяют обеспечить чрезвычайно высокие плотности тока за счет восстановлению бромата без использования какого-либо гетерогенного катализатора. Возникновение таких больших токов возможно благодаря окислительно-восстановительному циклу с участием обратимой редокс-пары  $Br_2/Br^-$  на электроде и быстрой реакции конпропорционирования между  $BrO_3^-$  и  $Br^-$  в растворе.

Зависимость максимальной плотности тока от скорости вращения,  $f$ , на ВДЭ (рис. 1) обладает сложной формой - с **аномальным** поведением в среднем интервале скоростей, где ток резко увеличивается по величине **на несколько порядков**, если скорость вращения,  $f$ , **уменьшается**. В области максимума на рис. 1 плотность тока достигает очень высоких значений формально достигая величины предельного диффузионного тока по  $BrO_3^-$ .

Эти неожиданные предсказания теории нашли экспериментальное подтверждение. На рис. 2 показаны вольтамперограммы, измеренные на ВДЭ из стеклоуглерода. Увеличение скорости вращения ВДЭ при относительно низких скоростях приводит к увеличению величины наблюдаемого предельного тока (рис. 2а). Однако при более высоких скоростях вращения тенденция меняется на противоположную (рис. 2б). Эти качественные закономерности находятся в соответствии с предсказаниями теории (рис. 1).

Для зависимости максимального катодного тока  $j^{max}$  от частоты вращения электрода  $f$  также наблюдается количественное согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми, причем для 4 разных концентраций кислоты (рис. 3).

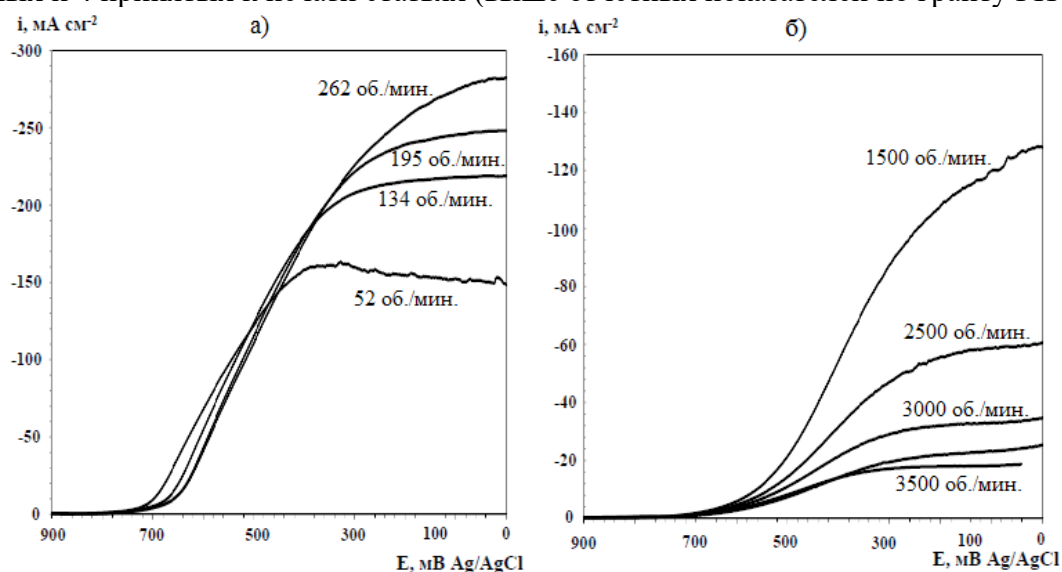
Проведенные экспериментальные исследования показали экспериментальную возможность восстановления бромат-аниона на углеродном электроде в кислой среде с высокой плотностью тока при умеренных перенапряжениях. При этом была подтверждена предсказанная теоретически сложная форма зависимости максимального (предельного) тока на вольтамперограмме от скорости вращения ВДЭ. Подтверждены качественные предсказания теории о влиянии концентраций бромата и кислоты на форму зависимости максимального тока от скорости вращения электрода. Полученные



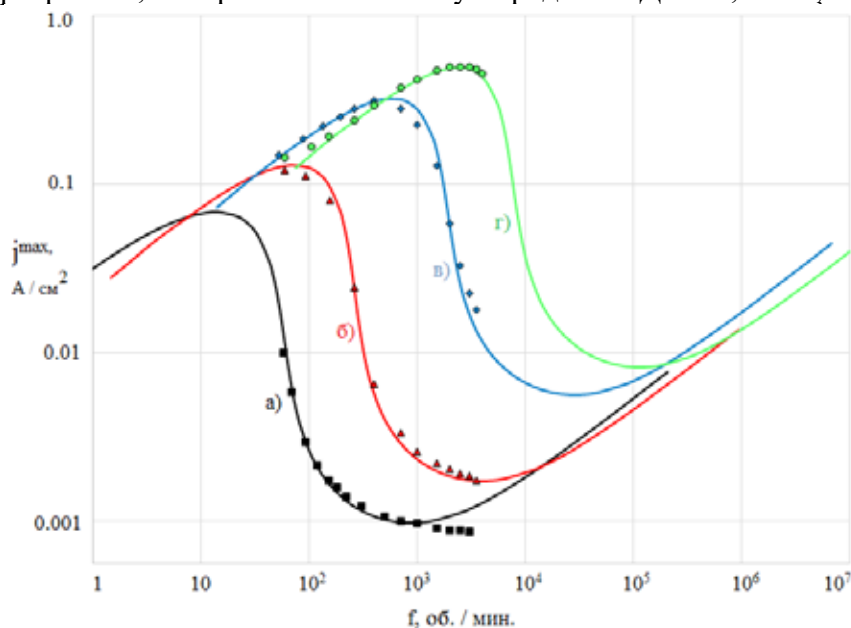
**Рис. 1.** Предсказания для зависимости максимальной плотности тока,  $j^{max}$ , от скорости вращения,  $f$ . Объем раствора: 1 М  $BrO_3^-$  + 0.001 М  $Br_2$  + избыток протонов (из кислоты).

данные позволяют ожидать высоких плотностей тока разряда в каналах проточной батареи при оптимальных гидродинамических условиях.

Результаты работ в рамках данного проекта (2015-2017) к настоящему времени изложены в 3 опубликованных и 4 принятых к печати статьях (выше отчетных показателей по гранту РФФ).



**Рис. 2.** Вольтамперограммы, измеренные на стеклоуглеродном ВДЭ в 6,5М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 0,5М  $\text{NaBrO}_3$ .



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных данных (точки) и теоретических кривых для зависимости максимального катодного тока  $j^{\text{max}}$  от частоты вращения электрода  $f$ . Состав раствора: 0,5М  $\text{NaBrO}_3$ , различные концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 3.4М (а), 5М (б), 6.5М (в), 8М (г).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-20038.

Публикации по гранту

[1]. М. А. Vorotyntsev, А. Е. Antipov, *Electrochim. Acta*, 2016, vol 290, 950-962,

DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.010

[2]. М. А. Vorotyntsev, А. Е. Antipov, *J. Electroanal. Chem.*, in press,

DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.004

## Активация связей М-Х при взаимодействии комплексов переходных металлов с кислотами и основаниями

*Белкова Н.В., Титова Е.М., Осипова Е.С., Голуб И.Е., Филиппов О.А.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: nataliabelk@ineos.ac.ru

Реакции с миграцией протона, гидрид иона и трансформацией молекулы водорода в координационной сфере металла являются элементарными стадиями в каталитических процессах, таких как гидрирование и дегидрирование, и в процессах получения водорода и его активации с помощью металлокомплексов. Исследования эффектов металла, лигандного окружения и среды на реакционную способность гидридных комплексов, механизмов в стехиометрических реакциях дают ключ к пониманию сути аналогичных процессов, проходящих в каталитических условиях [1], что в итоге приведет к более эффективному использованию гидридов металлов в органическом синтезе и промышленном катализе.

Выделение водорода при взаимодействии НА кислот различной силы с гидридами переходных металлов может происходить в результате переноса протона к гидридному лиганду с образованием неустойчивых комплексов с молекулярным водородом ( $\eta^2\text{-H}_2$  комплексов) [1]. Образование диводородной связи ( $\text{MH}\cdots\text{HA}$ ) – не только первая стадия такой реакции, но и способ мягкой активации взаимодействующих молекул. В рамках данного проекта нами исследованы реакции различных гидридных комплексов переходных металлов со спиртами [2,3] и амин-боранами. Исследования проводятся методами ИК и ЯМР спектроскопии в широком диапазоне температур с привлечением квантово-химических расчетов. Анализ особенностей электронного строения различных комплексов позволил детально рассмотреть различные аспекты активации связи МН за счет низкоэнергетических взаимодействий (водородно-связанные или Льюисовы комплексы) [4].

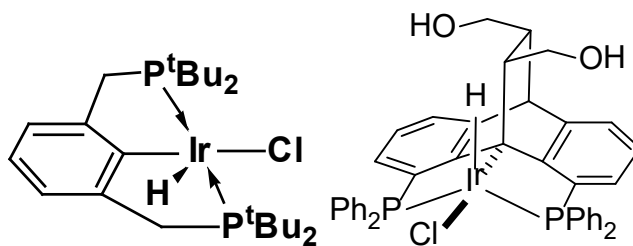


Схема 1.

Выявлено влияние типа и конфигурации пинцетного лиганда на реакционную способность гидридных комплексов иридия (Схема 1) при взаимодействии с протонодонорами [3, 6]. Установлено, что взаимодействие координирующих растворителей с атомом металла в  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$  приводит к образованию  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{RCN}$ , пиридин, аминопиридины, 2-гидроксиметилпиридин) и вызывает удлинение связи Ir-Cl. Интересно, что активация хлоридного лиганда происходит даже при *цис* расположении хлоридного и азотного лигандов [5, 6]. При этом хлоридный лиганд в комплексах  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{L})$  становится единственным центром образования водородной связи. Полученные данные по взаимодействию  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$  с кислотами и основаниями использованы для характеристики металлокомплексов - интермедиатов процесса каталитического дегидрирования аминоборанов. Проведенное исследование позволило впервые предложить механизм активации прекатализатора и каталитического цикла данной реакции (Схема 2).

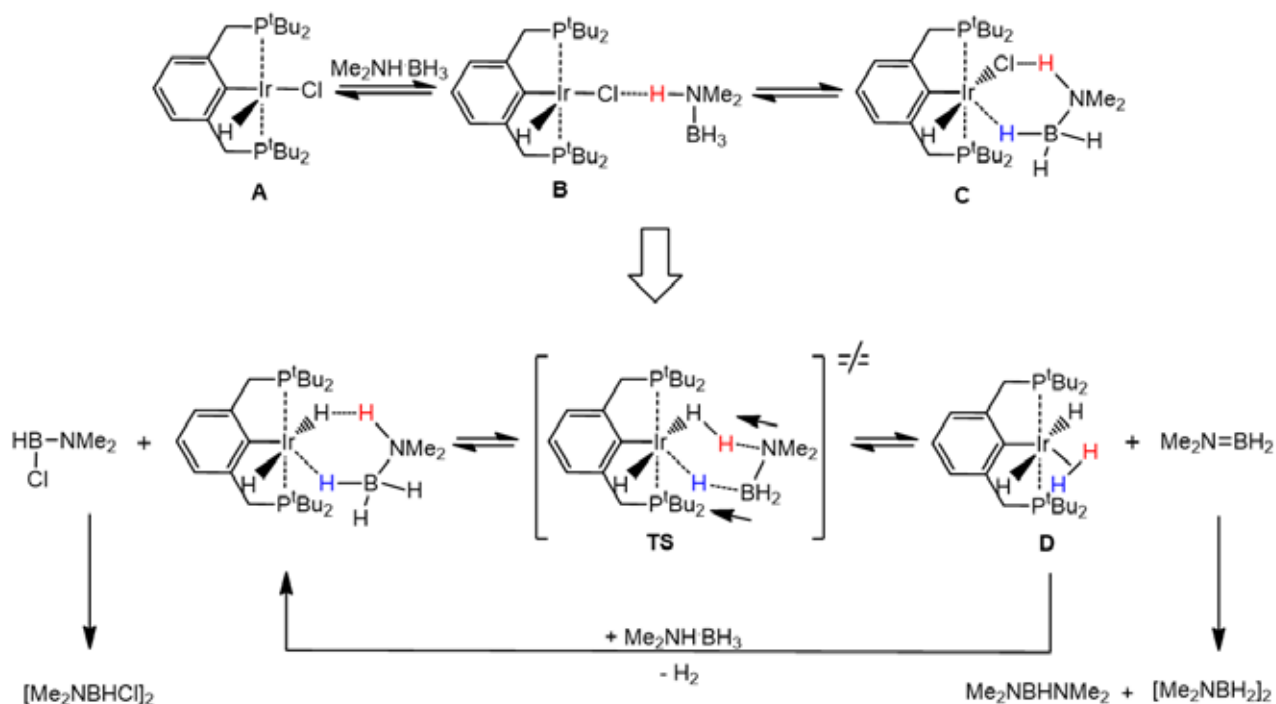


Схема 2.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00801.

Публикации по гранту

- [1] Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S. Chem. Rev. 2016, 116, 8545. (doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00091).
- [2] Силантьев Г. А., Козинец Е. М., Филиппов О. А., Якурнова Е. Д., Белкова Н. В. Изв. АН, Сер. хим. 2014, 2434 (doi: 10.1007/s11172-014-0759-4).
- [3] Силантьев Г. А., Титова Е. М., Филиппов О. А., Гуцул Е. И., Гельман Д., Белкова Н. В. Изв. АН, Сер. хим. 2015, 2806.
- [4] Филиппов О. А., Голуб И. Е., Осипова Е. С., Киркина В. А., Гуцул Е. И., Белкова Н. В. Изв. АН, Сер. хим. 2014, 2428 (doi: 10.1007/s11172-014-0758-5).
- [5] Titova E. M., Silant'ev G. A., Filippov O. A., Gulyaeva E. S., Gutsul E. I., Dolgushin F. M., Belkova N. V. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 56 (doi: 10.1002/ejic.201501083).
- [6] Titova E. M., Osipova E. S., Gulyaeva E. S., Torocheshnikov V. N., Pavlov A. A., Silant'ev G. A., Filippov O. A., Shubina E. S., Belkova N. V. J. Organomet. Chem. 2016 submitted

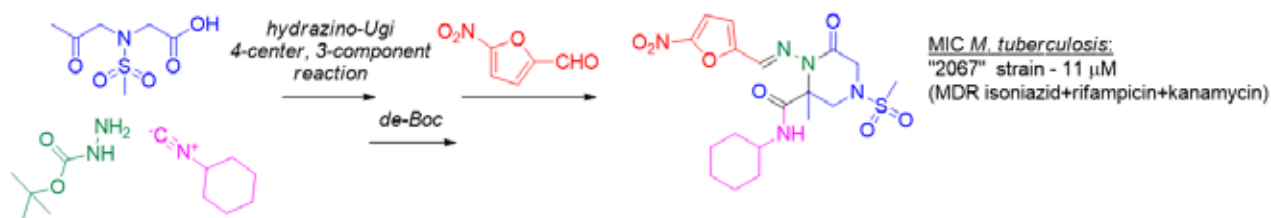
## Лекарственные кандидаты для лечения инфекционных и метаболических расстройств

*Красавин М.Ю., Дарьин Д.В.*

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург 199034; эл. почта: m.krasavin@spbu.ru

Наша лаборатория при поддержке Российского научного фонда развивает синтетические подходы, основанные на многокомпонентной химии (реакции Кастаньоли-Кушмана, Уги и другие) с целью идентифицировать и оптимизировать биологическую активность новых лекарственных кандидатов для лечения таких заболеваний как диабет, туберкулез и некоторых других. В настоящем докладе будут обсуждаться развитые нами подходы к получению новых агонистов рецептора свободных жирных кислот 1 (FFA1 или GPR40), противотуберкулезных препаратов эффективных против лекарственно-устойчивых форм заболевания и некоторых других препаратов.

Кроме того, в ходе данного процесса мы развиваем синтетическую методологию на основе такой малоизученной реакции как реакция Кастаньоли-Кушмана. Основной вклад нашей лаборатории в развитие этого мощного синтетического метода будет также просуммирован в докладе.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-50-00069.**

Публикации по гранту

- [1] Krasavin M., Korsakov M., Dorogov M., Tuccinardi T., Dedeoglu N., Supuran C. T., Eur. J. Med. Chem., 2015, 101, 334 (doi: 10.1016/j.ejmech.2015.06.022).
- [2] Dar'in D., Bakulina O., Chizhova M., Krasavin M., Org. Lett., 2015, 17, 3930 (doi: 10.1021/acs.orglett.5b02014).
- [3] Krasavin M., Mujumdar P., Parchinsky V., Vinogradova T., Manicheva O., Dogonadze M., J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2016, 31, 1146 (doi: 10.3109/14756366.2015.1101094).
- [4] Krasavin M., Lukin A., Zhurilo N., Kovalenko A., Zahanich I., Zozulya S., J. Enz. Inh. Med. Chem. 2016, 31, 1404 (doi: 10.3109/14756366.2016.1142984).
- [5] Krasavin M., Lukin A., Zhurilo N., Kovalenko A., Zahanich I., Zozulya S., Moore D., Tikhonova I. G., Bioorg. Med. Chem., 2016, 24, 2954 (doi: 10.1016/j.bmc.2016.04.065).
- [6] Dar'in D., Bakulina O., Nikolskaya S., Gluzdikov I., Krasavin M. RSC Advances, 2016, 6, 49411 (doi: 10.1039/c6ra10249b).
- [7] Lepikhina A., Bakulina O., Dar'in D., Krasavin M. RSC Advances, 2016, 6, 83808 (doi: 10.1039/c6ra19196g).
- [8] Krasavin M., Dar'in D., Tetrahedron Lett., 2016, 57, 1635 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.03.021).
- [9] Lukin A., Vedekhina T., Tovpeko D., Zhurilo N., Krasavin M., RSC Advances, 2016, 6, 57956. (doi: 10.1039/c6ra12664b).
- [10] Krasavin M., Lukin A., Bagnyukova D., Zhurilo N., Zahanich I., Zozulya S., J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2016, in press (doi: 10.1080/14756366.2016.1230110).



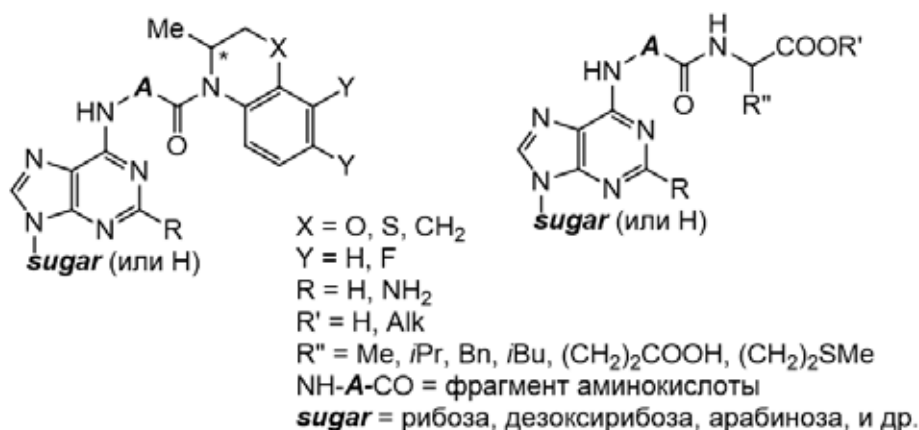
## Синтез новых биологически активных соединений путем модификации пуриновых оснований аминокислотами, пептидами и хиральными аминами

*Краснов В.П., Левит Г.Л., Груздев Д.А., Вигоров А.Ю., Низова И.А., Мусяк В.В., Чулаков Е.Н., Устинова В.О., Тумашов А.А., Садретдинова Л.Ш.*

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20, г. Екатеринбург, 620990; эл. почта: ca@ios.uran.ru

Пуриновые производные играют важную роль в метаболических процессах, происходящих в живых организмах. Производные пурина, в том числе аналоги нуклеозидов, широко применяются в настоящее время для терапии опухолевых, вирусных и ряда других заболеваний. В связи с этим перспективным направлением представляется дизайн новых конъюгатов пурина с пептидами и другими биологически активными молекулами и разработка эффективных методов их синтеза.

В рамках настоящего проекта проведен синтез новых производных азотистых оснований пуринового ряда, имеющих в своем составе фрагменты аминокислот, коротких пептидов (включая опухолетропные пептиды RGD, GRGD) и гетероциклических аминов, а также исследованы подходы к получению на их основе модифицированных нуклеозидов.



**Рис. 1.** Структуры синтезированных соединений

Для получения целевых соединений нами использована синтетическая последовательность, включающая: получение энантимерно чистых гетероциклических аминов путем кинетического разделения в результате диастереоселективного ацилирования [1]; нуклеофильное замещение хлора в 6-хлорпуринах N-нуклеофилами, в качестве которых выступают гетероциклические амины [2-5] или производные природных аминокислот [6, 7]; введение линкерного фрагмента (остаток аминокислоты) [3, 5, 7]; и хемэнзиматическое гликозилирование модифицированных пуриновых оснований [4, 5, 8]. В связи с тем, что биологическая активность хиральных соединений во многих случаях зависит от стереоконфигурации, особое внимание уделено разработке методов синтеза энантимерно чистых производных и анализу их оптической чистоты.

В результате проведенных исследований синтезированы новые производные пурина. Разработаны препаративные методы получения арабинозидов на основе конъюгатов пурина с гетероциклическими аминами и аминокислотами. Проведено тестирование биологической активности более 50 новых соединений. Показано, что среди изученных соединений имеются вещества, обладающие высокой антибактериальной активностью в отношении микобактерий туберкулеза, в том числе в отношении клинического штамма с множественной лекарственной устойчивостью [7, 9, 10]. В изученном ряду

соединений впервые выявлены вещества, обладающие противовирусной активностью в отношении вируса герпеса. Результаты изучения биологической активности подтверждает гипотезу о том, что среди синтезированных конъюгатов пурина и 2-аминопурина могут быть обнаружены соединения, обладающие различными видами биологической активности и свидетельствуют о целесообразности продолжения синтеза и исследования новых конъюгатов пурина и 2-аминопурина.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01077.**

Публикации по гранту

- [1] Gruzdev D.A., Chulakov E.N., Sadretdinova L.Sh., Kodess M.I., Levit G.L., Krasnov V.P., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2015, 26, 186 (doi: 10.1016/j.tetasy.2015.01.010)
- [2] Груздев Д.А., Мусияк В.В., Чулаков Е.Н., Левит Г.Л., Краснов В.П., *Химия гетероцикл. соед.*, 2015, 51, 738 (doi: 10.1007/s10593-015-1767-5).
- [3] Krasnov V.P., Gruzdev D.A., Chulakov E.N., Vigorov A.Yu., Musiyak V.V., Matveeva T.V., Tumashov A.A., Levit G.L., Charushin V.N., *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 412 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.003).
- [4] Eletskaia B.Z., Gruzdev D.A., Vigorov A.Yu., Konstantinova I.D., Levit G.L., Krasnov V.P., Charushin V.N., Miroshnikov A.I., *FEBS J.*, 2015, 282 (Suppl. 1), 162 (doi: 10.1111/febs.13339).
- [5] Eletskaia B.Z., Konstantinova I.D., Paramonov A.S., Esipov R.S., Gruzdev D.A., Vigorov A.Yu., Levit G.L., Miroshnikov A.I., Krasnov V.P., Charushin V.N., *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 6 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.01.003).
- [6] Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Дёмин А.М., Низова И.А., Тумашов А.А., Садретдинова Л.Ш., Горбунов Е.Б., Чарушин В.Н., *Известия АН. Сер. хим.*, 2015, 64, 2106.
- [7] Krasnov V.P., Vigorov A.Yu., Musiyak V.V., Nizova I.A., Gruzdev D.A., Matveeva T.V., Levit G.L., Kravchenko M.A., Skorniyakov S.N., Bekker O.B., Danilenko V.N., Charushin V.N., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2016, 26, 2645 (doi: 10.1016/j.bmcl.2016.04.017).
- [8] Eletskaia B.Z., Gruzdev D.A., Vigorov A.Yu., Konstantinova I.D., Levit G.L., Krasnov V.P., Charushin V.N., Miroshnikov A.I., *FEBS J.*, 2016, в печати.
- [9] Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Кравченко М.А., Скорняков С.Н., Беккер О.Б., Маслов Д.А., Даниленко В.Н., Чарушин В.Н., *Хим.-фарм. ж.*, 2016, в печати.
- [10] Патент РФ 2570113. N-(2-Ацетамидопурин-6-ил)глицин, обладающий противотуберкулезной активностью, Кравченко М.А., Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Скорняков С.Н., Даниленко В.Н., Чарушин В.Н., 2015, Бюл. № 34.

## Циклопропилиндолы – новые реагенты в синтезе полициклических индолсодержащих систем

*Иванова О.А.*<sup>1,2</sup> *Виллемсон Е.В.*<sup>1</sup> *Волкова Ю.А.*<sup>3</sup> *Васин В.С.*<sup>2</sup> *Трушков И.В.*<sup>2</sup>

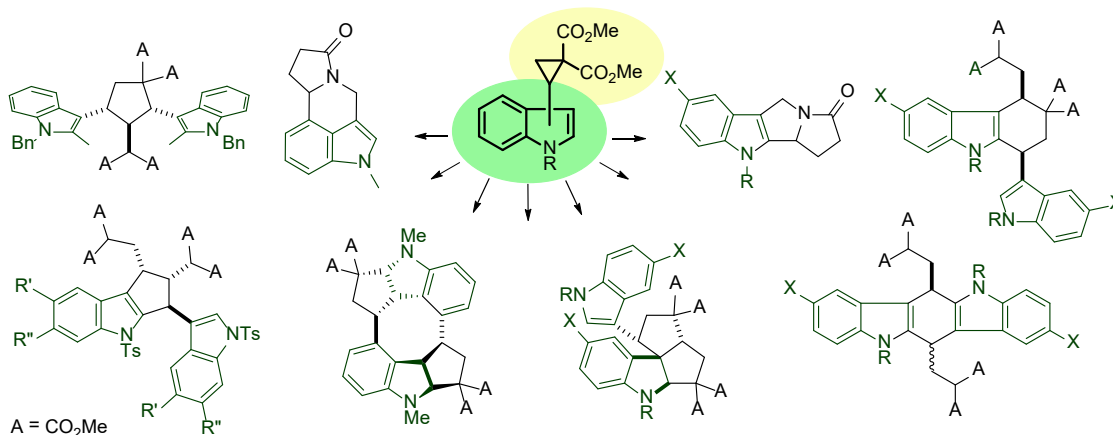
<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет; эл. почта: iv@kinet.chem.msu.ru

<sup>2</sup>Федеральный научно-клинический центр детской гематологии, онкологии и иммунологии

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Разработка эффективных синтетических методологий сложных полициклических скелетов, включающих в себя индольный фрагмент, на основе превращений простых доступных исходных является одной из неизменно актуальных задач органического синтеза, в том числе биологически-ориентированного синтеза. Огромный синтетический потенциал изучаемого в данном проекте нового типа донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих индол в качестве донорной группы, связан с уникальным сочетанием многогранной реакционной способности, присущей донорно-акцепторным циклопропанам, и свойств легко модифицируемой индольной системы. Нами было выполнено обширное исследование реакционной способности индолилзамещенных донорно-акцепторных циклопропанов по отношению к *N*-содержащим нуклеофилам, алкенам, алкинам и в реакциях циклодимеризации. В результате предложены новые методы синтеза функционализированных дипирроло[2,1-*a*:4',3',2'-*de*]изохинолинонов, пирролизино[1,2-*b*]индолов, карбазолов, индоло[3,2-*b*]карбазолов, циклопента[*b*]индолов, пенталено[1,6*a-b*]индолов, 1,3-бис(индолил)-циклопентанов, а также структур, содержащих гептациклическую *bis*-индольную систему. Для синтезированных соединений изучены цитотоксические свойства.

Авторы выражают благодарность Будыниной Е.М. за вклад в интерпретацию и подготовку к публикации результатов.



**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01178.

Публикации по гранту

[1] Ivanov K.L., Villemson E.V., Budylnina E.M., Ivanova O.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Chem. Eur. J., 2015, 21, 4975 (doi: 10.1002/chem.201405551).

[2] Иванова О.А., Будынина Е.М., Хрусталеv В.Н., ков И.В., Мельников М.Я., ХГС, 2015, 51, 936 (doi: 10.1007/s10593-015-1798-y).

[3] Villemson E.V., Budylnina E.M., Ivanova O.A., Skvortsov D.A.; Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., RSC Adv., 2016, 6, 62014 (doi: 10.1039/C6RA11233A).

[4] Ivanova O.A., Budylnina E.M., Khrustalev V.N., Skvortsov D.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya., Chem. Eur. J., 2016, 22, 1223 (doi:10.1002/chem.2015022).

## Достижения лаборатории "тканеспецифических лигандов" в области адресной доставки терапевтических агентов

*Мажуга А.Г.<sup>1,2</sup>, Зацепин Т.С.<sup>1,3</sup>, Котелянский В.Э.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1/3, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup>Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСИС», Ленинский проспект, 4, г. Москва, 119049,

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, улица Нобеля, 3, г. Москва 143026 эл. почта: majouga@org.chem.msu.ru

Адресная доставка лекарства предполагает селективную и эффективную локализацию фармакологически активной единицы на заранее выбранной (преидентифицированной) цели в действенной концентрации, тогда как ее доступ к нецелевой и нормальной неклочной ткани ограничен, снижая, таким образом, токсический эффект и увеличивая терапевтический индекс. К преимуществам адресной доставки лекарства следует отнести: (1) количество лекарства может быть значительно уменьшено, как и стоимость лечения; (2) токсические эффекты могут быть значительно уменьшены; (3) оптимизация лекарства не требуется, т.к. оно уже известно; (4) концентрация лекарства в требуемом месте может быть резко повышена без негативной реакции нецелевой ткани.

Основная цель проекта - разработать платформу эффективных и легко масштабируемых биомедицинских подходов и технологий для доставки терапевтических агентов в пораженные ткани и органы. Мы планируем выйти на новый уровень в области получения многофункциональных препаратов с заданными свойствами (селективность, специфичность, токсичность, эффективность). При этом в дальнейшем мы обеспечим простоту и транслируемость в промышленность процесса получения таких препаратов, высокую активность включенных в их состав терапевтических молекул и контроль фармакокинетических и фармакодинамических параметров препаратов. Конкретной задачей проекта является поиск новых *потенциальных* терапевтических препаратов для лечения рака простаты и метаболических заболеваний печений.

В докладе будут представлены результаты адресной доставки химиотерапевтических агентов в печень и предстательную железу. Продемонстрированы примеры использования разрабатываемых препаратов для диагностики онкологических патологий предстательной железы.

Одна из задач проекта состоит в разработке метода доставки терапевтических олигонуклеотидов в гепатоциты. Предложены новые классы лигандов асиалогликопротеинового рецептора. Будут доложены результаты экспериментов *in vitro* и *in vivo*.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-34-00017.**

## Спектроскопия ВМУ ЯМР *in situ* в исследованиях гидротермального синтеза каталитических материалов

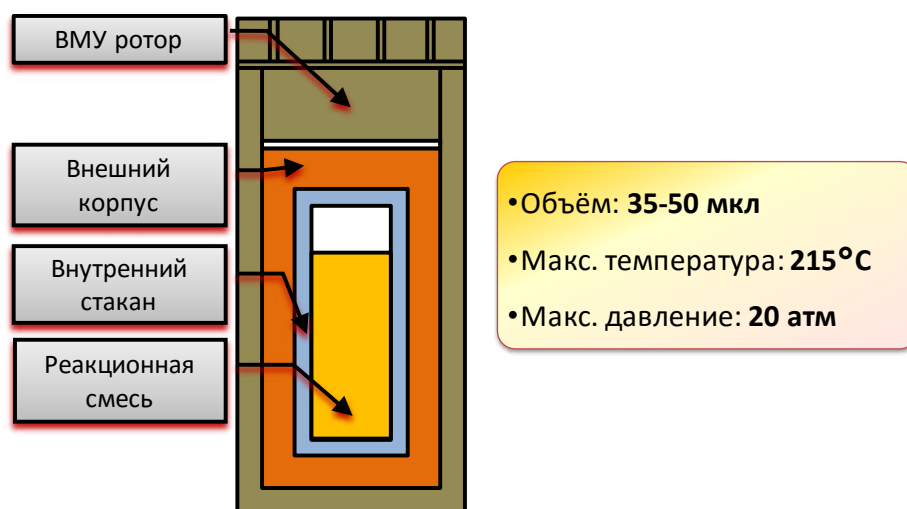
*Колягин Ю.Г., Якимов А.В., Касьянов И.А., Иванова И.И.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1, стр.3., г. Москва, 119991; эл. почта: kolyagin@mail.ru

Современная теория гетерогенного катализа рассматривает концепцию активных центров как основу для развития представлений о механизме действия катализаторов. Поэтому проблема направленного формирования активных центров катализаторов занимает центральное место в теории и практике гетерогенного катализа.

Данный научный проект был направлен в частности на разработку методов прямого наблюдения за формированием активных центров твердых катализаторов непосредственно в ходе синтеза и установление механизмов образования активных центров неорганических молекулярно-ситовых катализаторов, которые играют ключевую роль в процессах нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза.

В ходе работы был использован совершенно новый подход к исследованию механизма синтеза молекулярно-ситовых катализаторов, основанного на применении спектроскопии ЯМР ВМУ *in situ*. Этот метод позволил получить информацию об атомных ядрах системы и их перераспределении между реагентами и продуктами непосредственно в ходе синтеза, независимо от ее агрегатного состояния, ее гомогенности или гетерогенности. Прямое наблюдение за процессами, протекающими в ходе гидротермального синтеза, дало принципиально новую информацию о механизмах синтеза молекулярных сит и механизмах формирования их активных центров.



**Рис. 1.** Принципиальная схема и основные характеристики разработанной автоклавной ВМУ ЯМР ячейки для исследования гидротермального синтеза каталитических материалов.

В рамках настоящего проекта был исследован целый процесс формирования каталитически активных материалов на основе микро-мезорористых цеолитных композитов [1], кислотных цеолитов структуры BEA и MFI [2], микропористых кристаллических силикоалюмофосфатов SAPO-18 и -34 [3], цирконий [4-6] и олово-содержащих [7-8] цеолитов структуры BEA.

На примере гидротермального синтеза цеолитов BEA [2,4-6] была показана возможность использования реагентов с изотопными метками  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  для регистрации изменений в состоянии соответствующих атомов при формировании цеолитной структуры и встраивания в неё органического темплата. Полученные данные по кинетике образования алюмосиликатного каркаса цеолита BEA позволили расшифровать химию процессов, являющихся причиной индукционного периода в

ходе синтеза. Также было обнаружено два различных механизма кристаллизации цеолита ВЕА (твёрдофазного и жидкофазного) в зависимости от стадии и условий реакции.

Адаптация и оптимизация спектральных методик ЯМР, а также использование изотопного обогащения в цеолитах SnBEA позволили получить уникальный метод для анализа и контроля состояния атомов олова в данных материалах на всех стадиях его формирования[7]. Для цирконий и оловосодержащих цеолитов установлены стадии, на которых происходит встраивание активного металла в цеолитный каркас[5,7]. На основании этих данных были разработаны новые скоростные методики по синтезу этих цеолитных материалов [4,8].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00094.**

#### Публикации по гранту

- I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, I.I. Ivanova, V.I. Zaikovskii, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(40), 16978-16988. (doi: 10.1039/C4TA03681F)  
A.G. Popov, V.S. Pavlov, I.I. Ivanova, *J. Catal.*, 2016, 335, 155-164. (doi: 10.1016/j.jcat.2015.12.008)  
V.I. Kasnerik, S.V. Konnov, I.V. Dobryakova, A.O. Ivanov, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova, *Petroleum Chemistry*, 2016, 56(3), 234-240. (doi: 10.1134/S0965544116030051)  
V.L. Sushkevich, D. Palagin, I.I. Ivanova, *ACS Catal.*, 2015, 5, 4833-4836. (doi: 10.1021/acscatal.5b01024)  
V.L. Sushkevich, A. Vimont, A. Travert, I.I. Ivanova, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 17633-17639. (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02745)  
V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, *ChemSusChem*, 2016, 9(16), 2216-2225. (doi: 10.1002/cssc.201600572)  
Y.G. Kolyagin, A.V. Yakimov, S. Tolborg, P.N.R. Vennestrøm, I.I. Ivanova, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 1249-1253. (doi: 10.1021/acs.jpcl.6b00249)  
A.V. Yakimov, Y.G. Kolyagin, S. Tolborg, P.N.R. Vennestrøm, I.I. Ivanova, *New J. Chem.*, 2016, 40, 4367-4374. (doi: 10.1039/C6NJ00394J)

## Упорядочение пористой структуры пленок анодного оксида алюминия

*Напольский К.С., Росляков И.В., Гордеева Е.О., Леонтьев А.П., Елисеев А.А., Лукашин А.В.*

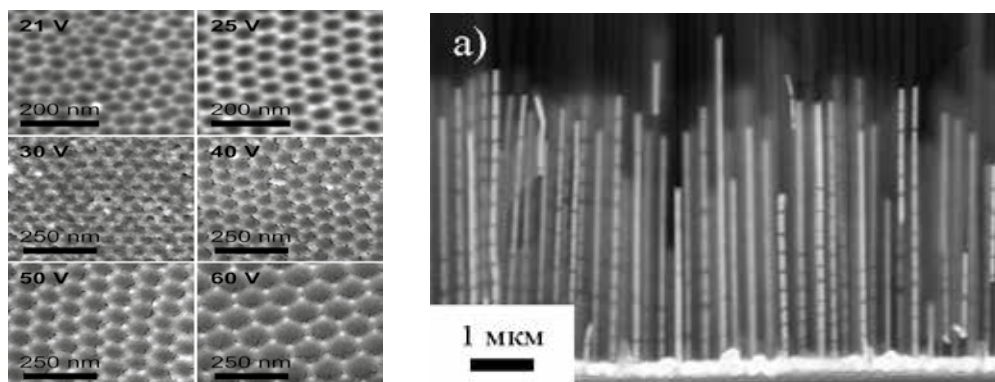
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, 119991;  
эл. почта: kirill@inorg.chem.msu.ru

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), получаемые электрохимическим окислением (анодированием) металла в кислых растворах электролитов, являются ярким примером пространственно-упорядоченных структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. В настоящее время данный материал является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные получению мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для формирования одномерных наноструктур различного состава и геометрии, подложек для газовых сенсоров и т.д.

Идеальную структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить, как систему упорядоченных каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку. Возможность получения АОА с высокоупорядоченной пористой структурой впервые была экспериментально продемонстрирована в 1995 году в журнале *Science*. В дальнейшем, благодаря многочисленным исследованиям эмпирически установлено, что упорядочение каналов наблюдается лишь в узких интервалах условий эксперимента, например в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В («мягкое» анодирование) и в диапазоне 120–140 В («жесткое» анодирование). В 0,3 М растворе серной кислоты согласно литературным данным пористую структуру с упорядоченным расположением каналов можно получить лишь при 25 В. Необходимо отметить, что наблюдаемые особенности формирования АОА до сих пор не имеют теоретического объяснения, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки.

Проведенные нами исследования кинетики электрохимического окисления алюминия показали, что режимы анодирования, приводящие к формированию пористых пленок с упорядоченным расположением каналов связаны с природой скорости-лимитирующей стадии. Необходимым условием упорядочения пористой структуры АОА является планарный фронт роста каналов, что реализуется в кинетическом режиме (соответствует «мягким» условиям анодирования), а также в режиме предельного диффузионного тока (соответствует «жестким» условиям анодирования). Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов. Данное открытие позволило объяснить известные ранее режимы анодирования, а также предсказать новые условия, приводящие к формированию упорядоченных структур. В частности, при использовании в качестве электролита 0,3 М раствора серной кислоты показано, что в диапазоне напряжений 40–60 В возможно формирование пленок АОА со средним расстоянием между центрами пор 70–120 нм и их упорядоченным расположением (рис. 1 слева).

Благодаря количественному анализу пористой структуры АОА с помощью комбинации методов растровой электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции обнаружен квази-эпитаксиальный рост оксидной пленки на поверхности алюминия. В пределах одного зерна металла в структуре оксидной пленки существует выделенное направление ориентации рядов пор в плоскости образца, которое скачкообразно меняется на границе между соседними зернами. Аналогичным образом сохраняется направление роста каналов в пределах монокристаллической области подложки ( $\pm 0,2^\circ$ ), а переход через межзеренную границу приводит к его значительному изменению на 1-2 градуса. Данные особенности роста АОА объяснены в терминах анизотропии скоростей окисления алюминия в различных кристаллографических направлениях [1].



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности алюминия после анодирования в 0,3 М растворе  $H_2SO_4$  при напряжении 60 В и селективного растворения сформированной оксидной пленки (слева) и нанокompозита на основе АОА, содержащего сегментированные нанонити Au/Ni (справа).

Стоит отметить, что пленки АОА с высокоупорядоченной структурой не только обладают узким распределением пор по размерам и чрезвычайно высокой плотностью их расположения, но и за счет малого количества ветвящихся и тупиковых каналов в структуре оксида оказываются перспективным материалом для создания нанокompозитов методом темплатного электроосаждения (рис. 1 справа) [2–6]. Показано, что с ростом степени упорядочения каналов в оксидной матрице существенно увеличивается средняя степень заполнения пор внедряемым веществом [4]. Предложена оригинальная методика группового формирования матриц АОА малой толщины с помощью комбинирования методик анодирования и химической фотолитографии [2]. Проведены измерения проводимости единичных нанонитей, подчеркивающие перспективность их применения в качестве элементов современной микроэлектроники [6].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00809.

Публикации по гранту

[1] Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Eliseev A.A., Hermida-Merino D., Petukhov A.V., Napolskii K.S., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 19698 (doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05268).

[2] Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Vedenev A.S., Napolskii K.S., *J. Surf. Invest.*, 2016, 10, 548 (doi: 10.1134/S1027451016030113).

[3] Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S., *Electrochim. Acta*, 2015, 155, 466 (doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.073).

[4] Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S., *Electrochim. Acta*, 2016, отправлена в редакцию.

[5] Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S., Kiseleva T.Yu., Sergueev I., Herlitschke M., Napolskii K.S., Eliseev A.A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2016, отправлена в редакцию.

[6] Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Levin E.E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Yu.A., Ryazanov V.V., Stolyarov V.S., Tsirlina G.A., *Electrochim. Acta*, 2016, отправлена в редакцию.



## Фемтосекундная кинетика затухания флуоресценции водных растворов производных стирилового красителя и их комплексов с кукурбитурилами

Иванов Д.А.<sup>1</sup>, Шандаров Ю.А.<sup>1</sup>, Крюков И.В.<sup>1</sup>, Свирида А.Д.<sup>2</sup>, Петров Н.Х.<sup>1,2</sup>

E-mail:npetrov@photonics.ru

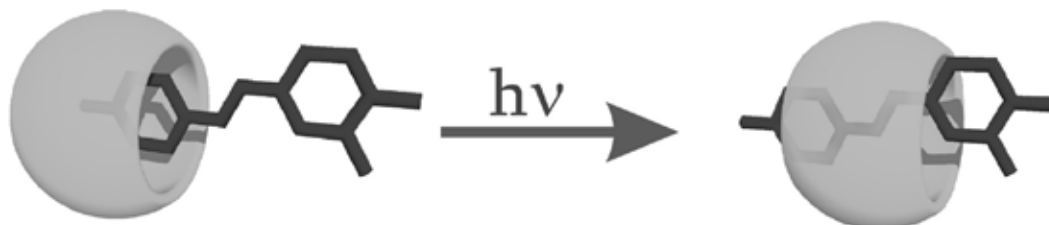
1. Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1
2. Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

С начала нашего века наблюдается устойчивый интерес к супрамолекулярным системам на основе кукурбит[*n*]урилов (СВ*n*), которые представляют собой бочкообразные полые макроциклические молекулы. Они состоят из *n* гликольурильных звеньев (обычно *n* = 5-8), связанных парами метиленовых групп (см. [1] и ссылку в ней). Образование комплексов включения кукурбитурила с молекулой органического красителя приводит к значительным изменениям фотофизических свойств красителя. Например, интенсивность флуоресценции комплекса стирилового красителя с СВ6 увеличивается более, чем в 12 раз по сравнению со свободным красителем [2], что является недостаточно изученным и при этом очень интересным свойством как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Методами фемтосекундной флуоресцентной лазерной спектроскопии была исследована сверхбыстрая релаксация электронно-возбужденных состояний стироловых красителей, перхлората 4-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этилпиридиния] (**1**), диперхлората 1-(3-аммониопропил)-4-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)винил]пиридиния (**2**) и их комплексов включения с кукурбитурилами в водных растворах в зависимости от длины волны флуоресценции [1, 3, 4]. Кроме того, была изучена сверхбыстрая деполаризация флуоресценции стиролового красителя, иодид 4-[4-(диметиламино)стирил-1-метилпиридиния] (**3**), в комплексах включения с СВ6, и для сравнения в растворах этиленгликоля и воды.

Для всех красителей и их комплексов кинетика затухания флуоресценции удовлетворительно описывается суммой 2-х или 3-х экспонент. При этом релаксация электронно-возбужденного состояния в синем крыле полосы излучения содержит компоненту с характерным временем около 100-200 фс, а в красном крыле наблюдаются возрастающая компонента с характерным временем того же порядка. Кроме того, кинетика затухания флуоресценции содержит компоненту с характерным временем около 2 пс, которая не зависит от комплексообразования и длины волны излучения. Добавление СВ7 в водные растворы красителей **1** и **2** приводит к увеличению более длинных времен релаксации от  $\approx 50$  пс для свободных красителей до 100-150 пс для красителя в связанном состоянии. Второй положительный заряд катиона **2** практически не влияет на фотофизические свойства по сравнению с катионом **1**, что согласуется с квантовохимическими расчетами структуры комплексов включения.

Значительное увеличение времени жизни флуоресценции можно связать с увеличением потенциального барьера между возбужденным состоянием красителя и областью конического сечения на зависимости потенциальной энергии системы от координаты реакции, что, как предполагается, вызвано смещением катиона красителя из равновесного состояния вглубь полости в первые несколько пикосекунд после возбуждения лазерным импульсом (см. рисунок) [3].



На основе результатов [5] по сверхбыстрой деполяризации флуоресценции **3**, можно утверждать, что окружение красителя в водном растворе в присутствии СВ6 более похоже на вязкую сольватную оболочку в этиленгликоле, чем на гидратную оболочку в воде. Это подтверждает сделанное в [3] предположение, что формирование ближайшего окружения стироловых красителей в комплексе включения определяется быстрым (менее, чем 500 фс) смещением катиона красителя из равновесного состояния вглубь полости после возбуждения лазерным импульсом.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751).**

Публикации по гранту:

[1] Петров Н.Х., Иванов Д.А., Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Сазонов С.К., Громов С.П. Российские нанотехнологии, 2015.Т. 10. № 11–12. С. 33.

[2] Свирида А.Д., Иванов Д.А., Петров Н.Х., Ведерников А.В., Громов С.П., Алфимов М.В., Химия высоких энергий, 2016. Т. 50, № 1, С. 1 (DOI: 10.1134/S0018143916010094).

[3] Ivanov D.A., Petrov N. Kh., Ivanov A. A., Alfimov M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Chem. Phys. Letters, 2014, 610–611, 91 (DOI: 10.1016/j.cplett.2014.07.006).

[4] Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N.F., Gromov S.P. Chem. Phys. Letters, 2016, 647, 157( DOI: 10.1016/j.cplett.2016.01.063).

[5] Петров Н.Х., Иванов Д.А., Крюков И.В., Шандаров Ю.А., Свирида А.Д., Алфимов М.В., Химия высоких энергий, 2016, в печати.

## Использование управляемых свойств сверхкритических флюидов в разделении смесей веществ и синтезе микроструктурированных материалов

*Покровский О.И.<sup>1</sup>, Паренаго О.О.<sup>1,2</sup>, Устинович К.Б.<sup>1</sup>, Воробей А.М.<sup>1,2</sup>, Лунин В.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, д. 31, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991  
эл. почта: oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Сверхкритические флюиды (СКФ), прежде всего сверхкритический диоксид углерода (СК-СО<sub>2</sub>), используются как среда для проведения многих тонких химических процессов - извлечения биологически активных веществ из природного сырья, фракционирования сложных смесей веществ, формирования микро- и наночастиц, синтеза композитных полимерных материалов и т.д. Их преимущества широко известны: автоматическая очистка продукта от растворителя при сбросе давления, высокая скорость процессов массопереноса, отсутствие межфазного натяжения, экологическая привлекательность, управляемая растворяющая способность. Последнее свойство приобретает особое значение при проведении в среде СКФ процессов селективного выделения химических веществ из смесей или формирования микроструктурированных твёрдых объектов. Управление растворяющей способностью и другими физико-химическими свойствами сверхкритического флюида путём вариации параметров состояния флюида (давления, температуры) либо путём введения модификаторов-соразтворителей позволяет тонко настраивать процессы разделения и синтеза для достижения требуемого результата. Для инструментального использования данного преимущества СКФ-технологий в химии необходимо глубокое понимание механизмов изменений растворяющей способности и других свойств флюида при изменении давления или добавлении модификатора. В настоящей работе мы развиваем подходы к дизайну методик процессов сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) и сверхкритического антисольвентного осаждения (Supercritical Anti-Solvent, SAS) в рамках единого взгляда на управление свойствами сверхкритического диоксида углерода.

СФЭ используется для извлечения биологически активных компонентов из природного, в первую очередь растительного, сырья. Любое природное сырьё обладает чрезвычайно сложным химическим составом, и селективное выделение нужного класса химических веществ из него всегда представляет собой непростую задачу. Для управления селективностью экстракции нами было предложено использовать онлайн-сочетание СФЭ с избирательной сорбцией из сверхкритического раствора при высоком давлении. Раздельный контроль параметров состояния флюида в экстракционном и адсорбционном модулях вкупе с подбором типа сорбента под конкретную задачу позволяет проводить разделения с высокой селективностью, недоступной в том числе и при использовании СФЭ со ступенчатым фракционированием.

Метод СФХ используется прежде всего для анализа и препаративного разделения смесей структурно близких химических веществ - позиционных изомеров, энантиомеров и т.п. В рамках настоящей работы было продемонстрировано, что если разделение в СФХ определяется специфическими взаимодействиями сорбента с сорбатом, то контроль состава сверхкритической подвижной фазы позволяет тонко управлять селективностью такого разделения [1]. В случае если разделение определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [2] либо энтропийным фактором [3], состав подвижной фазы СФХ имеет меньшее влияние на селективность, но большое значение приобретает плотность флюида. Отнесение конкретного объекта к одной из этих двух категорий может быть осуществлено *a priori* с использованием квантовохимических расчётов свойств сорбатов [1-3].

Отдельно было показано [4], что смесь СК-СО<sub>2</sub> с метанолом, наиболее часто используемым в СФХ сорастворителем, не является химически инертной. При определённых параметрах состояния в ней может протекать реакция с образованием диметилкарбоната и воды, что может оказывать существенное воздействие на механизмы хроматографического разделения.

Метод SAS используется для получения микро- и наночастиц, полимерных композитов. Сверхкритический СО<sub>2</sub> используется в нём как антирастворитель, вызывающий осаждение твёрдой фазы из раствора в органическом растворителе. Давление и температура сверхкритического антирастворителя определяют как термодинамические параметры системы осаждения (фазовое состояние, степень пересыщения, скорость исчезновения остаточного межфазного натяжения), так и гидродинамические характеристики (время разрыва распыляемой струи раствора, скорость смешения раствора и антирастворителя, гидродинамическое сопротивление антирастворителя). Управление параметрами процесса SAS позволило синтезировать как аморфные [5], так и кристаллические [6] микрочастицы фармацевтических субстанций различного размера и морфологии, а также получать полимерные нанокompозиты с улучшенными механическими характеристиками, одновременно сочетающими высокую прочность и высокую эластичность [7].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-33-00017.**

Публикации по гранту

- [1] Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Usovich O.I., Parenago O.O., Lunin V.V., Ovchinnikov D.V., Kosyakov D.S. J. Chromatogr. A., 2016, in press
- [2] Покровский О.И., Устинович К.Б., Усович О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В. Химия растворов биологически активных соединений, 2016, глава 9. АО «Ивановский издательский дом», г. Иваново. В печати
- [3] Покровский О.И., Устинович К.Б., Усович О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В. Журн. физич. хим., 2016, 90(8), 1600 (doi: 10.1134/S0036024416080215)
- [4] Oprin R.D., Krestyaninov M.A., Vorobyev E.A., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Kiselev M.G. J. Mol. Liq., 2016, in press.
- [5] Воробей А.М., Устинович К.Б., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В. Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2014, 9(4), 3 (doi: 10.1134/S1990793115080114)
- [6] Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б., Кротова Л.И., Паренаго О.О., Лунин В.В. Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2015, 10(2), 51 ([http://scf-tp.ru/articles/2015\\_02/5\\_r.html](http://scf-tp.ru/articles/2015_02/5_r.html))
- [7] Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M. Polymer, 2016, 95, 77 (doi: 10.1016/j.polymer.2016.04.059).

## Адсорбционные свойства электродных материалов для устройств хранения энергии на основе углеродных наноструктур

*Савилов С.В.<sup>1</sup>, Егоров А.В.<sup>1</sup>, Л. Ли<sup>2</sup>, З. Шень<sup>3</sup>, Алдошин С.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы дом 1, стр.3, г. Москва, 119991; эл. почта: savilov@chem.msu.ru

<sup>2</sup>Национальный университет Сингапура, Lower Kent Ridge Rd., дом 21, Сингапур, 119077

<sup>3</sup>Наньянгский технологический университет, Nanyang Avenue, дом 50, Сингапур, 639798

Углеродные наноматериалы широко используются в различных областях науки и техники, в том числе наиболее активно - как электродные материалы устройств хранения и преобразования энергии (суперконденсаторов, литий-ионных батарей и др.). Это, в первую очередь, обеспечивается их высокой удельной электропроводностью и площадью поверхности, химической инертностью, возможностью контролируемой функционализации. Очевидно, что значение площади удельной поверхности, а также доступность пор материала для электролита, равно как и энергия их взаимодействия между собой, будут различаться в зависимости от структурных характеристик, состава и свойств компонентов системы.

Для суперконденсаторов на основе неводных сред наиболее многообещающими электродными материалами являются смесевые композиции на основе углеродных нанотрубок и малослойных графитовых фрагментов (т.н. углеродных наночешуек) с добавлением полимерного связующего и электропроводной добавки. Электролитами в этом случае могут являться растворы ионных жидкостей, в т.ч. на основе солей имидазола, в различных электрохимически устойчивых растворителях.

Показано, существенными факторами, позволяющими варьировать характеристики суперконденсаторных сборок с неводными электролитами, являются гетерозамещение в составе графеновых слоев, составляющих углеродных материал, а также его компактизация методом искрового плазменного спекания. Последний позволяет увеличить плотность электрода почти втрое с сохранением пористости. Методом ПЭМ ВР продемонстрировано формирование в спеченных материалах трехмерного каркаса и существенное уменьшение дефектности.

Большая часть реализуемого научной группой проекта РФФИ посвящена изучению механизма взаимодействия между структурированными углеродными наноматериалами с метилимидазолом, моделирующим наиболее часто используемые ионные жидкости, а также рядом органических растворителей и примесных соединений. Выбор N-метилимидазола (MeIm) обусловлен низким давлением пара ионных жидкостей при условии, что размер их молекул, преимущественно, обеспечивается катионом.

Изучение адсорбции паров проводили с помощью установки DVS Advantage (Surface Measurement Systems, UK), сочетающей в своей конструкции самые современные решения в области динамического определения массы, контроля газовых потоков и измерения концентрации паров летучих веществ.

Так, определены значения площади удельной поверхности, степени заполнения пор, энтальпии адсорбции для углеродных нанотрубок (CNT), углеродных наночешуек (CNS), их азотзамещенных аналогов (N-CNT и N-CNS), компактизаторов из перечисленных материалов, полученных методом искрового плазменного спекания (CNT SPS, CNS SPS, N-CNT SPS и N-CNS SPS). В качестве адсорбатов использовали  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CN$ ,  $H_2O$ , MeIm,  $C_7H_{16}$ ,  $C_6H_6$ . На рис.1 приведены изотермы адсорбции-десорбции гептана на углеродных структурах с разными типами пористости.

Изотерма адсорбции описывает равновесие адсорбированного компонента как функцию парциального давления. Если построить изотермы при разных температурах, можно рассчитать теплоту адсорбции после несложного математического преобразования уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta H_s}{R}$$

при учете значений степени заполнения пор

$$\Delta H_s = -R \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Установлено, что значения площади удельной поверхности, полученные низкотемпературной адсорбцией азота выше, чем для органических адсорбатов, что объясняется размером молекулы и специфическими взаимодействиями адсорбент-адсорбат. Показано, что образование водородных связей, взаимодействие с гетероатомами, равно как и  $\pi$  взаимодействие между УНМ и растворителем могут играть значительную роль в электрохимии системы, затрудняя протекание процессов заряда-разряда ввиду повышения энергии адсорбции.

Гетерозамещение в графеновом слое может быть эффективным способом изменения адсорбционных свойств углеродных наноматериалов, так как приводит к изменению пористости и кулоновским взаимодействиям между атомами азота в адсорбенте и адсорбате (при их наличии). Несмотря на то, что удельная площадь поверхности для допированных атомами азота углеродных наноматериалов меньше, чем для чисто углеродных, теплоты адсорбции ацетонитрила на них также демонстрируют меньшие значения, что приводит к увеличению эффективности процессов заряда-разряда и повышению КПД электрохимической сборки.

Также показано, что для спеченных углеродных материалов степень заполнения пор адсорбтом увеличивается, что позволяет снизить количества вводимого в сборку электролита.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-43-00072.

Публикации по гранту

- [1] Suslova E., Maslakov K., Savilov S., Ivanov A., Lu L., Lunin V. Carbon, 2016, 102, 506–512 (DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.092).
- [2] Wang J., Liu J., Yang H., Chao D., Yan J., Savilov S. V., Lin J., Shen Z., Nano Energy, 2016, 20, 1–10. (DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.12.010).
- [3] Lunin V.V., Artemova A.O., Savilov S.V., Ivanov A.S., Desyatov A.V., Shen Z., Structural Chemistry, 2016, 57 (doi:10.1007/s11224-016-0768-z).
- [4] Chao D., Zhu C., Yang P., Xia H., Liu J., Wang J., Fan X., Savilov S., Lin J., Fan H. J., Shen Z., Nature communications, 2016, 7, 12122 (DOI: 10.1038/ncomms12122).
- [5] Savilov S.V., Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Shen Z., Aldoshin S.M., Lunin V.V., Materials Research Bulletin, 2015, 69, 7–12 (DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.12.057).
- [6] Xiao T., Binghui L., Yong G., Changjie L., Savilov S. V., Aldoshin S. M., Xia H., Materials Research Bulletin, 2015, 69, 2–6 (DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.11.020).
- [7] Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S., Arkhipova E.A., Desyatov A.V., Xia H., Aldoshin S.M., Lunin V.V., Materials Research Bulletin, 2015, 69, 13–19 (DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.01.001).
- [8] Tang X., Jan S.S., Qian Y.Y., Xia H., Ni J., Savilov S.V., Aldoshin S.M., Nature:Scientific reports, 2015, 5, 11958 (DOI: 10.1038/srep11958).
- [9] Xia H., Hong C., Li B., Zhao B., Lin Z., Zheng M., Savilov S.V., Aldoshin S. M., Advanced Functional Materials, 2015, 25, 4, 627–635 (DOI: 10.1002/adfm.201403554).
- [10] Ni J., Ling Z., Shidong F., Savilov S. V., Aldoshin S. M., Lu L., Carbon, 2015, 92, 15–25 (DOI: 10.1016/j.carbon.2015.02.047).

## Особенности поведения термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры в водных растворах

*Филиппов А.П., Тарабукина Е.Б., Захарова Н.В., Амирова А.И., Симонова М.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Обобщаются результаты, полученные при исследовании процессов самоорганизации и агрегации в водных растворах термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры. Изучены: образцы термочувствительных звездообразных поли-2-изопропил-2-оксазолинов с калликсареновым ядром, различающиеся длиной лучей (степень полимеризации изменялась от 9 до 25) и их числом (4 и 8) [1 – 5];

термо- и рН-чувствительный привитой сополимер с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилата с молекулярной массой 470000 г/моль, густотой прививки боковых цепей 0.44 и степенью полимеризации последних 152 [1, 6];

линейные статистические сополимеры N-изопропилакриламида с малеиновой и метакриловой кислотами с содержанием кислотного компонента 6.1 и 16.8 мол. %, соответственно [1, 7-9]. Основные использованные экспериментальные методы – статическое и динамическое светорассеяние и турбидиметрия.

По температурным зависимостям интенсивности рассеянного света и оптического пропускания определены значения температур начала  $T_1$  и окончания  $T_2$  интервала фазового расслоения. Методом динамического рассеяния света измерены гидродинамические радиусы  $R_h$  присутствующих в растворах частиц. Доля частиц разного типа оценивалась по площадям  $S_i$  под соответствующими пиками на распределении интенсивности светорассеяния по гидродинамическим размерам. Получены зависимости температур  $T_1$  и  $T_2$  от концентрации раствора и рН среды.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в целом поведение термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры в водных растворах соответствует тому, что наблюдается для их линейных аналогов. Данное обстоятельство объясняется тем, что на уровне функциональных групп процессы, ответственные за наблюдаемые явления, одинаковы (дегидратация или протонирование мономеров). С другой стороны, зафиксированы заметные количественные и качественные отличия в поведении термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры:

- 1) обнаружено изменение набора объектов, присутствующих в растворах (в частности, зафиксировано образование унимолекулярных мицелл, в которых ядром служит гидрофобный блок (центр ветвления звездообразных полиоксазолинов или свернутая основная цепь привитых сополимеров), а оболочкой – гидрофильные лучи или боковые цепи) [1, 3 – 6];
- 2) процессы установления равновесного состояния системы после изменения температуры происходят очень медленно, что связано с высокой внутримолекулярной плотностью полимеров сложной архитектуры [1 – 6];
- 3) наличие больших гидрофобных компонентов в макромолекулах приводит к снижению температур фазового расслоения в растворах термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры по сравнению с линейными аналогами [1].

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

Публикации по гранту

- [1] Filippov A.P., Tarabukina E.B., Zakharova N.V., Amirova A.I., Simonova M.A., *Fibre Chem.*, 2015, 47, 137 (doi: 10.1007/s10692-015-9653-6)
- [2] Filippov A.P., Amirova A.I., Nikolaeva M.N., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2014, 19, 721 (doi: 10.1080/1023666X.2014.954326)
- [3] Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P., *Colloid Polym. Sci.*, 2015, 293, 239 (doi: 10.1007/s00396-014-3402-x)
- [4] Filippov A.P., Amirova A.I., Tenkovtsev A.V., *Fibre Chem.*, 2015, 47, 144 (doi: 10.1007/s10692-015-9654-5)
- [5] Amirova A., Golub O., Kirila T., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A., *Soft Mater.*, 2016, 14, 15 (doi: 10.1080/1539445X.2015.1098703)
- [6] Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., Sasina A.S., Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V., *Colloid Polym. Sci.*, 2015, 293, 555 (doi: 10.1007/s00396-014-3441-3)
- [7] Simonova M.A., Tarabukina E.B., Filippov A.P., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I., *Fibre Chem.*, 2015, 47, 152 (doi: 10.1007/s10692-015-9656-3)
- [8] Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., Kirila T. U., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I., *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 2015, 54, 1105 (doi: 10.1080/00222348.2015.1057444)
- [9] Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatari S., Harabagiu V., Fundueanu G., Filippov A.P., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2016, 21, 11 (doi: 10.1080/1023666X.2015.1089459)

## Гетерогенная сополимеризация: компьютерное моделирование и сравнение с экспериментами.

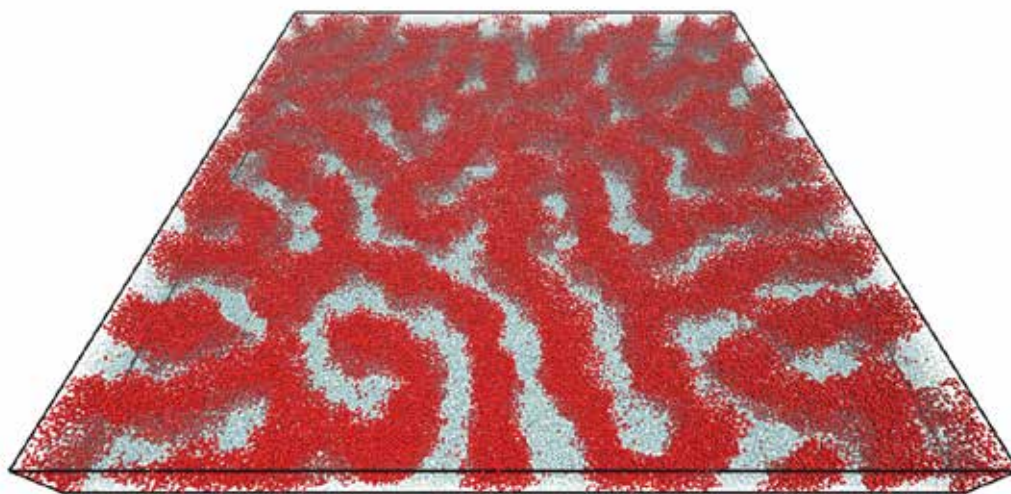
Гаврилов А.А., Кожунова Е.Ю., Говорун Е.Н., Заремский М.Ю., Чертovich А.В.

Физический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991;  
эл. почта: chertov@polly.phys.msu.ru

Классическая кинетическая модель радикальной сополимеризации известна уже более 60-ти лет, однако многие факторы, влияющие на состав и строение последовательности растущих сополимеров, до сих пор активно дискутируются. Бурное развитие живых механизмов полимеризации выводит эти дискуссии на новый виток, особенно много вопросов и противоречий возникает при гетерогенной живой сополимеризации. Например, когда синтез идет параллельно с расслоением растущих продуктов. Такой механизм называется PIPS (Polymerization Induced Phase Separation), и он является достаточно универсальным и применим даже для статистических сополимеров.

В докладе будет рассказано о построении компьютерной модели гетерогенной сополимеризации, верификации данной модели как на хорошо изученных системах, так и на новых оригинальных примерах. В частности, будут рассмотрены следующие примеры:

- радикальная живая сополимеризация;
- градиентная сополимеризация;
- эмульсионная сополимеризация;



**Рис. 1.** Пример микрофазно-расслоенной системы, полученной при сополимеризации симметричного расплава в тонкой пленке.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00683.

Публикации по гранту

E. N. Govorun, A. A. Gavrilo, and A. V. Chertovich, "Multiblock copolymers prepared by patterned modification: Analytical theory and computer simulations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 20, p. 204903, 2015.

A. Markina and A. Chertovich, "Stable domain size and conformational segregation of short and long blocks during microphase separation in random block copolymers," *Chemical Physics Letters*, vol. 624, pp. 74–77, 2015.

A. Gavrilo, A. Chertovich, *Heterogeneous copolymerization: insight from computer simulations*, *Macromolecules*, 2016 (in press).

E. Kozhunova, A. Gavrilo, M. Zaremsky, A. Chertovich, *Copolymerization on preferential substrates: experimental test and computer simulations*, *Polymer*, 2016 (in press).

E. N. Govorun, A. V. Chertovich, *Microphase Separation of Random Multiblock Copolymers*, *Journal of Chemical Physics*, 2016 (in press).



## Теоретическое моделирование моно- и биядерных координационных соединений переходных металлов с переключаемыми магнитными свойствами

*Старикова А.А.<sup>1</sup>, Стариков А.Г.<sup>1,2</sup>, Минкин В.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, проспект Стачки, 194/2, г. Ростов-на-Дону, 344090; эл. почта: alstar@ipoc.sfedu.ru

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук, проспект Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, 344006

Перспективным направлением увеличения производительности вычислительных систем является создание молекулярных и квантовых компьютеров. Исследования в рамках настоящего проекта направлены на поиск молекул, способных послужить основой устройств памяти и логических элементов в молекулярной электронике и спинтронике. Для решения поставленной задачи выполнен компьютерный дизайн новых типов магнитоактивных координационных соединений с использованием методов квантовой химии.

В качестве процессов, управляющих магнитными свойствами комплексов металлов, рассмотрены спин-кроссовер и валентная таутомерия (редокс-изомерия). Обнаружено, что взаимодействие бисхелатов двухвалентного железа с *o*-диминобензохинонами сопровождается изменением окислительного состояния металла, что способствует возникновению спин-кроссовера в образующемся аддукте [1]. Иной способ управления магнитными свойствами, основанный на переключении спиновых состояний металла, предложен для комплексов железа с фенантролином, модифицированным спирооксазином или спиропираном [2]. Наведенное светом раскрытие/закрытие фотохромного фрагмента приводит к изменению силы поля лигандов, и, как следствие, магнитных свойств комплекса.

Другое направление исследований связано с моделированием координационных соединений переходных металлов, способных к внутримолекулярным переносам электронов. Предложен новый подход к построению таких систем, основанный на сочетании комплекса тетракоординированного металла с нейтральным редокс-активным лигандом [3, 4]. Изучены биметаллические координационные соединения переходных металлов, спиновые состояния и миграция парамагнитных центров которых определяются валентной таутомерией, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных кандидатов для разработки элементной базы устройств молекулярной и квантовой электроники [5, 6]. Найден уникальный тип гетерометаллических соединений переходных металлов, в котором магнитные свойства управляются синхронизированными механизмами валентной таутомерии, спин-кроссовера и переноса заряда [7]. Результаты исследований внутримолекулярных механизмов переключения спиновых состояний комплексов переходных металлов легли в основу обзоров [8, 9].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00573.

### Публикации по гранту

- [1] Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И., Известия АН. Сер. хим., 2016, (6), 1464.
- [2] Старикова А.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И., Доклады АН., 2015, 460(1), 47 (doi: 10.1134/S0012500815010024).
- [3] Starikova A.A., Minkin V.I., Starikov A.G., Mendeleev Commun., 2014, 24 (6), 329 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.003).
- [4] Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I., Comput. Theor. Chem., 2016, 1076, 74 (doi: 10.1016/j.comptc.2015.12.012).
- [5] Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G., Dalton Trans., 2015, 44(4), 1982 (doi: 10.1039/C4DT03053B).
- [6] Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Dalton Trans., 2015, 44(40), 17819 (doi: 10.1039/C5DT02609A).
- [7] Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G., Dalton Trans., 2016, 45(30), 12103 (doi: 10.1039/c6dt01687a).
- [8] Minkin V.I., Starikova A.A., Mendeleev Commun., 2015, 25(2), 83 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.03.002).
- [9] Минкин В.И., Стариков А.Г., Известия АН. Сер. хим., 2015, (3), 475. (doi: 10.1007/s11172-015-0891-9).

## Разработка новых тройных композиций на основе полиэтилена и полисахаридов с повышенной биоразлагаемостью

*Алексанян К.В., Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А.*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991; эл. почта: aleksanyan.kristine@gmail.com

Создание биоразлагаемых материалов на основе смесей синтетических и природных полимеров растительного происхождения, которые служат питательной средой для микроорганизмов, инициирующих разрушение полимера под действием окружающей среды с образованием безвредных для природы веществ (углекислый газ и вода), является перспективным подходом к решению проблемы утилизации полимерных отходов.

Сложность создания биоразлагаемых материалов на основе полисахаридов связана с их неспособностью при нагревании переходить без разложения в вязкотекучее состояние, при котором обычно перерабатывают синтетические полимеры. Поэтому разработанный ранее авторами и предлагаемый в данном проекте метод смешения полимеров в условиях высокоинтенсивных сдвиговых деформаций оказался наиболее простым и дешевым методом получения биоразлагаемых композиций, содержащих от 20 до 50 мас. % полисахарида. В этом случае природный полимер равномерно распределялся в матрице синтетического полимера в отличие от традиционного метода смешения, при котором полисахарид присутствует в виде агломератов, скапливаясь в наименее упорядоченных областях полимера, что явилось принципиально новым результатом. Поскольку способность к биоразложению является одним из основных факторов, характеризующих получаемые композиции, то с целью увеличения этой способности и расширения потенциальных областей применения, было использовано два подхода: в одном случае в систему полисахарид–ПЭНП вводили в качестве третьего компонента полиэтиленоксид (ПЭО), во втором случае добавляли еще один полисахарид. Для получения разносторонней и объективной информации об изменениях, происходящих в полимерной композиции в процессе биодеструкции, с применением различных физико-химических методов был проведен системный комплексный анализ структуры и свойств композиций. Проведенные исследования показали, что полученные тройные композиции действительно обладают повышенной по сравнению с двойными системами способностью к биоразложению.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00803.

Публикации по гранту

[1] Роговина С.З., Высокомолек. соедин., Сер. С, 2016, 1, 56, 68, (doi: 10.1134/S1811238216010100).

[2] Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Прут Э.В., Берлин А.А., ДАН, 2015, 465, 58, (doi: 10.1134/S0012501615110056).

[3] Роговина С.З., Хим. волокна, 2016, (в печати).

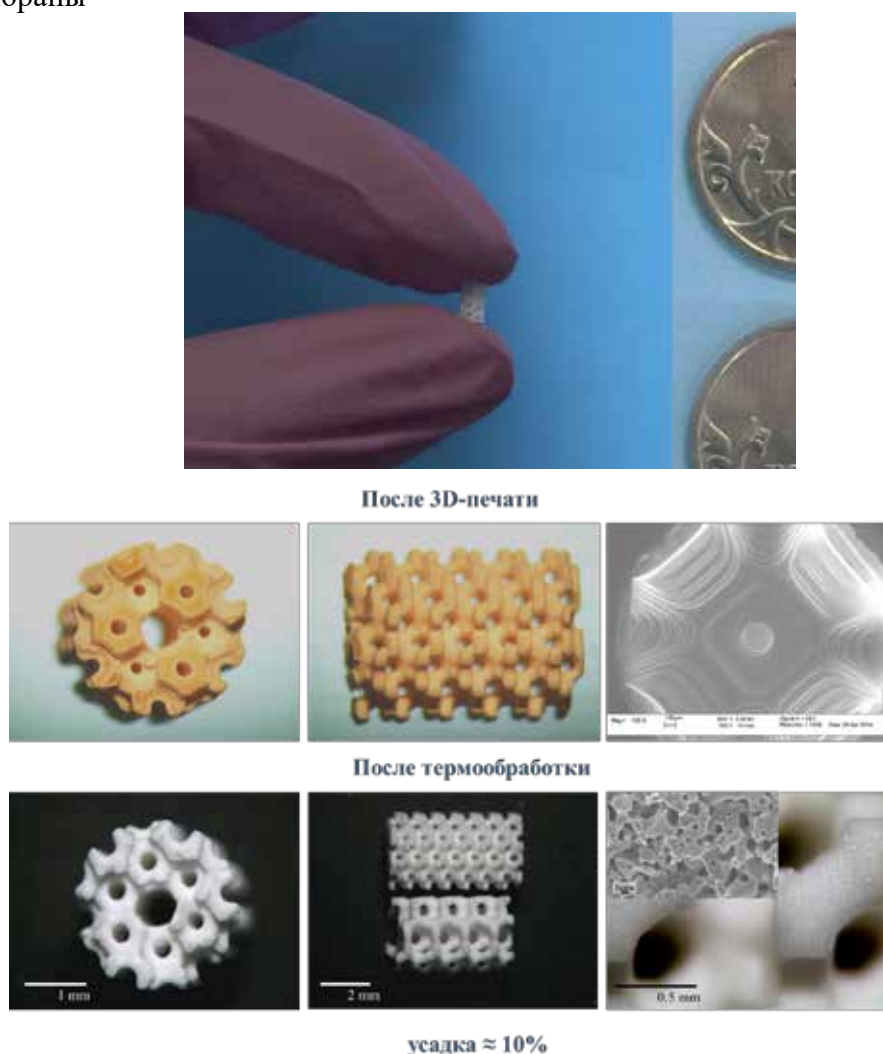
## 3D-Печать остеокондуктивной биокерамики на основе $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$

Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю.

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
Ленинские горы 47, г. Москва, 119991; эл. почта: valery.putlayev@gmail.com

Биокерамика, применяемая в медицине для остеопластики (замены и лечения костной ткани), должна обладать следующими основными свойствами: *резорбируемостью*, т.е. растворимостью в среде организма, и *остеокондуктивностью* (остеопроводимостью) – способностью материала обеспечивать прорастание костной ткани в имплантат.

Предметом представленной работы являлось проектирование моделей имплантатов с оптимальной архитектурой и их воспроизведение в виде резорбируемой макропористой керамики на основе фосфатов кальция типа  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ) с составом в диапазоне  $\text{Ca/P} = 1 - 1.5$  методами быстрого прототипирования. Разработка резорбируемой керамики, которая характеризует *материаловедческий аспект* настоящей работы, была направлена на комплексное исследование фазовых равновесий и превращений в системах  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$  [1] и  $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ . На основании моделирования термодинамики растворения фаз и экспериментального исследования растворения, прочностных свойств соответствующей керамики и ее цитотоксических свойств были выбраны



**Рис. 1.** Остеокондуктивные имплантаты с архитектурой Кельвина для малого лабораторного животного ( $\text{Ø}=3$  мм) на основе  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ; макро- и микроструктура после 3D-печати и дальнейшей термообработки

составы  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  с  $x=0.5-0.8$  для  $\text{M}=\text{Na}$  и с  $x=0.6-0.8$  для  $\text{M}=\text{K}$ ; в керамических материалах такого состава возможно сохранить высокое содержание высокотемпературных резорбируемых фаз типа  $\alpha\text{-CaMPO}_4$ .

*Инженерный аспект* работы связан с проектированием и оптимизацией архитектуры (топологии порового пространства) макропористой керамики для придания ей остеокондуктивных свойств. За основу были взяты архитектуры Кельвина и гироида. Макропористая керамика была сформирована с использованием двух основных подходов: 1) литья водных или термопластичных шликеров, содержащих  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ , в пластиковые формы соответствующей архитектуры, изготовленные при помощи термоэкструзионной (FDM) 3D-печати; 2) прямой стереолитографической печати в DLP-варианте керамических суспензий в фотоотверждаемых акрилатных мономерах [2,3]. Для улучшения литевых качеств суспензий была исследована их реология, предложены схемы коллоидного формования [4].

Наилучшие результаты были достигнуты при использовании стереолитографической DLP-печати керамическими суспензиями. Оптимизация параметров печати и достижение высокого разрешения (до 30 мкм) стало возможным на основе исследования светочувствительности суспензий и анализа светорассеяния в них. [3]. Для превращения отпечатанного композита фотополимер/фосфатный порошок в фосфатную керамику был разработан режим термообработки, позволяющий удалить фотополимер за счет его пиролиза со скоростью не более 0.1 вес.%/мин; разработка такого режима основывалась на кинетическом анализе пиролиза полимера [5]. Детальное исследование процессов уплотнения и роста зерен при спекании керамического каркаса позволило изготовить макропористые имплантаты на основе  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  общей пористостью не менее 80%, обладающие высокими прочностными характеристиками – прочностью на сжатие до 12 МПа и трещиностойкостью до 0.7 МПа·м<sup>1/2</sup>. На рис.1 представлены цилиндрические костные имплантаты диаметром 3 мм (и латеральным разрешением не хуже 50 мкм) для испытания на малых лабораторных животных (мыши, крысы).

Изготовленные имплантаты апробированы в качестве пористой среды (матрикса) для тканеинженерных конструкций при заселении их клетками (модель – фибробласты человека) *in vitro*. Остеокондуктивные свойства были продемонстрированы *in vivo* при внутрикостной имплантации на модели малого лабораторного животного.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-19-00752.

#### Публикации по гранту

[1] Евдокимов П. В., Путляев В. И., Иванов В. К., Гаршев А. В., Шаталова Т. Б., Орлов Н. К., Климашина Е. С., Сафронова Т. В., Ж. неорг. химии, 2014, 59, 1462 (doi: 10.7868/S0044457X14110087).

[2] Евдокимов П. В., Путляев В. И., Иевлев В. М., Климашина Е. С., Сафронова Т. В., ДАН, хим.технол., 2015, 460, 677 (doi: 10.7868/S0869565215060122).

[3] Ievlev V. M., Putlyayev V. I., Safronova T. V., Evdokimov P. V. Inorganic Materials, 2015, 51(13), 1295 (doi: 10.1134/S0020168515130038).

[4] Путляев В. И., Сафронова Т. В., Филиппов Я. Ю., Евдокимов П. В. Материаловедение, 2016, 6, в печати.

[5] Путляев В. И., Евдокимов П. В., Сафронова Т. В., Климашина Е. С., Филиппов Я. Ю., Ларионов Д. С Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии», М.: Интерконтакт, 2015, 2, 571 ( ISBN 978-5-902063-53-7).

## Исследование отклика живых клеток на фотодинамическое воздействие методами цифровой голографической микроскопии

*Семенова И.В., Васютинский О.С., Белашов А.В.,*

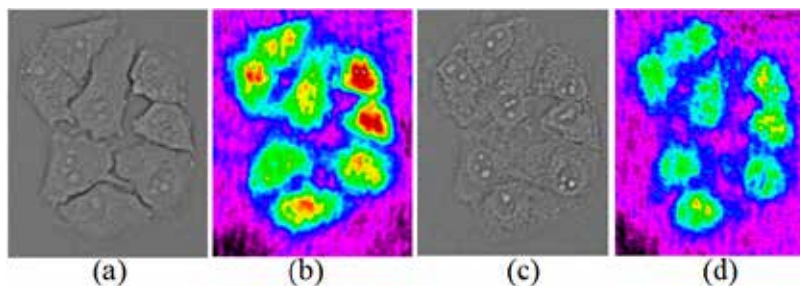
Петров Н.В., Бельтюкова Д.М., Салова А.В.  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, г. Санкт-Петербург, 194021;  
эл. почта: irina.semenova@mail.ioffe.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является активно развивающимся методом лечения, который предполагает использование специальных химических веществ – фотосенсибилизаторов (ФС). Эти молекулы вводятся в клетки-мишени и облучаются светом с длиной волны в пределах их полосы поглощения. Реагируя с молекулами кислорода они передают им энергию возбуждения, что приводит к генерации синглетного кислорода, который в свою очередь, вызывает апоптоз или некроз клеток. Эффективность фотодинамического воздействия зависит от количества аккумулированного клеткой ФС и его внутриклеточной локализации. К настоящему времени динамика поглощения фотосенсибилизаторов конкретными клетками, их накопления и локализации в клетках, а также механизмы гибели клеток при ФДТ мало изучены. Однако такие исследования очень востребованы, так как имеют большое значение для понимания механизмов реакции клеток на фотодинамическое воздействие и, в конечном счете, для оптимизации режимов ФДТ с конкретным ФС.

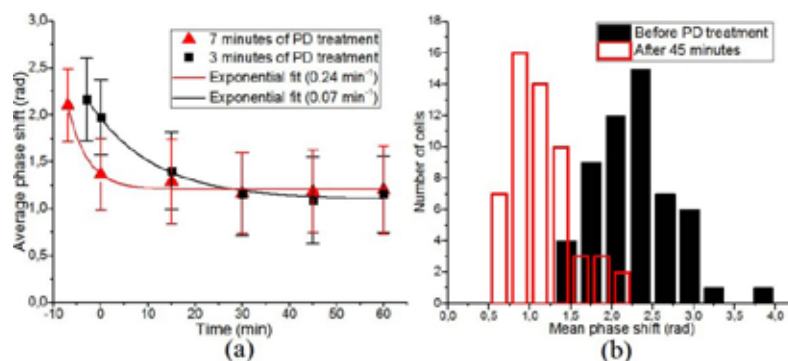
В настоящем проекте было предложено использовать методы цифровой голографической микро-интерферометрии и томографии для мониторинга и количественного анализа изменений в живых клетках при фотодинамическом воздействии. Был разработан и реализован цифровой голографический микроскоп на базе интерферометра Маха-Цандера с записью голограмм сфокусированных изображений. Разработана математическая модель и создан пакет программ для моделирования, записи и восстановления цифровых голограмм микроскопических объектов, позволяющих количественно оценивать пространственные изменения показателя преломления в биологических микрообъектах [1,3]. Предложенная методика была апробирована на исследовании динамики генерации и безызлучательной релаксации синглетного кислорода в водном растворе ФС [2,7] и структурах клеток лука [5,6]. Опробован метод голографической томографии для получения трехмерных распределений показателя преломления. Проведена оценка влияния случайных и систематических ошибок в методе цифровой голографической томографии [4,8].

С помощью разработанной методологии были проведены исследования динамики изменений в живых клетках препаратов культивируемых линий HeLa и ствольных клеток при фотодинамическом воздействии с ФС Радахлорин [9,10]. Мы показали, что фотодинамическое воздействие приводит к ярко выраженным изменениям морфологических параметров клеток. Наблюдаемое уменьшение фазового набега (Рис. 1, 2) свидетельствует об уменьшении толщины клеток вследствие разрушения клеточной мембраны и частичного вытекания клеточного содержимого наружу. Эффективность воздействия различна для разных типов клеток и зависит от времени инкубации образцов в растворе ФС и от длительности облучения. Данные об изменении фазового набега позволяют оценить изменение объема клетки и, таким образом, получить количественную информацию об эффективности терапевтического воздействия на отдельные клетки.

Таким образом, в исследованиях, проведенных в рамках проекта, реализованы основы нового подхода для мониторинга морфологических изменений в живых клетках при фотодинамическом воздействии методами цифровой голографической микроскопии. Разработанный подход будет далее использоваться для оптимизации применения метода фотодинамической терапии для лечения социально-значимых заболеваний.



**Рис. 1.** Изображения структуры клеток HeLa, полученные в световом (a,c) и голографическом (b,d) микроскопах до (a,b) и через 1 час после (c,d) фотодинамического воздействия.



**Рис. 2.** (a) Динамика среднего фазового набега в клетках HeLa после фотодинамического воздействия в течение 3 и 7 минут. (b) Гистограммы распределений среднего фазового набега в клетках HeLa до и через 45 минут после фотодинамического воздействия.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00266.

Публикации по гранту

- [1] Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Opt. Express, 2014, 22, 23, 28363 (doi: 10.1364/OE.22.028363)
- [2] Белашов А.В., Бельтюкова Д.М., Васютинский О.С., Петров Н.В., Семенова И.В., Чупов А.С., Письма ЖТФ, 2014, 40, 24, 94 (doi: 10.1134/S1063785014120189)
- [3] Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., J. Phys.: Conf. Ser., 2014, 536, 012003 (doi: 10.1088/1742-6596/536/1/012003)
- [4] Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Applied Optics, 2015, 55, 1, 81 (doi: 10.1364/AO.55.000081)
- [5] Semenova I.V., Belashov A.V., Beltukova D.M., Petrov N.V., Vasyutinskii O.S., Proceedings SPIE, 2015, 9531, 95310S (doi: 10.1117/12.2180909)
- [6] Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., Proceedings SPIE, 2015, 9529, 95290G (doi: 10.1117/12.2184900)
- [7] Beltukova D.M., Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., J. Phys.: Conf. Ser., 2015, 661, 012044 (doi: 10.1088/1742-6596/661/1/012044)
- [8] Belashov A.V., Petrov N.V., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., Proceedings SPIE, 2016, 9896, 98961B (doi: 10.1117/12.2227828)
- [9] Semenova I.V., Belashov A.V., Belyaeva T.N., Kornilova E.S., Petrov N.V., Salova A.V., Vasyutinskii O.S., Zhikhoreva A.A., Imaging and Applied Optics 2016, OSA Technical Digest, 2016, paper DTh11.5 (doi: 10.1364/DH.2016.DTh11.5)
- [10] Belashov A.V., Zhikhoreva A.A., Belyaeva T.N., Kornilova E.S., Petrov N.V., Salova A.V., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., Optics Letters, 2016, в печати

## Механизмы лазерно-индуцированного жидкостного травления при микроструктурировании силикатного стекла

*Цветков М.Ю.<sup>1</sup>, Минаев Н.В.<sup>1</sup>, Юсупов В.И.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<sup>1</sup>, Голант К.М.<sup>2</sup>, Баграташвили В.Н.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул.Пионерская 2, г. Москва, г. Троицк, 142190; эл. почта: mtsvet52@mail.ru

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова, ул.Моховая 11, корп.7, 125009, г. Москва

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, стр.3, 119991, г. Москва

Среди различных технологий микроструктурирования оптических материалов весьма многообещающим типом гибридной обработки прозрачных диэлектрических материалов является индуцированное лазером травление в жидкости задней поверхности прозрачных материалов (laser-induced backside wet etching – LIBWE). При реализации этого процесса высокоинтенсивное лазерное излучение фокусируется на заднюю поверхность прозрачного образца, которая находится в кювете, заполненной сильнопоглощающей жидкостью. В области фокусировки, на границе твердое тело – жидкость происходят многочисленные процессы (нелинейное поглощение, поглощение на дефектах, термические, гидродинамические и фотохимические процессы, формирование сверхкритической среды, формирование и схлопывание пузырьков, плавление, испарение и пр.), которые приводят к абляции материала образца.

Как следует из проведенных нами экспериментов, имеет место существенное различие в механизмах образования микроструктур при "мягком" и "жестком" режимах LIBWE [1, 2]. В "мягком" режиме, для которого характерен термический нагрев и связанные с ним механизмы травления, формируются аккуратные структуры с гладкими стенками. В "жестком" режиме, когда начинают преобладать лазерно-индуцированные гидродинамические процессы, происходит механическое разрушение поверхности образца. При этом, как правило, увеличивается шероховатость обрабатываемой поверхности, на ней образуются трещины, наблюдается плохая воспроизводимость процесса травления.

В процессе многоимпульсного лазерно-индуцированного травления при использовании в качестве поглощающей среды раствора пищевого красителя Амарант с добавлением полиэтиленгликоля происходит существенная модификация обрабатываемой поверхности с участием наночастиц углерода [3, 4]. При этом сама поверхность образца становится источником дополнительного поглощения лазерного излучения.

Нами предложено также в качестве рабочей среды для LIBWE-процессов использовать прекурсоры благородных металлов. При облучении лазерным излучением прекурсоры восстанавливаются до плазмонных наночастиц и кластеров и формируют на интерфейсе жидкости с обрабатываемой поверхностью сильно локализованную область резонансного плазмонного поглощения, запуская, таким образом, процесс термо-плазмонного жидкостного лазерно-индуцированного травления (TP-LIBWE) [5].

Проведенные эксперименты показали, что в реальной технологии структурирования оптических материалов при использовании метода LIBWE необходимо использовать хорошо контролируемый, "мягкий" режим обработки оптических материалов. В настоящее время работы продолжаются в направлении поиска режимов травления и поглощающих сред, обеспечивающих большие скорости и лучшее качество поверхностей при травлении различных оптических материалов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ14-13-01422.**

Публикации по гранту

[1] Tsvetkov M.Yu., Yusupov V.I., Minaev N.V., Akovantseva A.A., Timashev P.S., Golant K.M., Chichkov B.N., Bagratashvili V.N., Optics & Laser Technology, 2017, 88, 17 (doi: 10.1016/j.optlastec.2016.05.020).

[2] Цветков М.Ю., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Баграташвили В.Н., Сборник научных трудов XXI Международной научно-технической конференции "Высокие технологии в промышленности России", М.:МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2016, с.365.

[3] Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н., Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2016, 11, №2, 14.

[4] Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Баграташвили В.Н., Российские нанотехнологии, 2016, в печати.

[5] Tsvetkov M.Yu., Yusupov V.I., Minaev N.V., Timashev P.S., Golant K.M., Bagratashvili V.N., Laser Physics Letters, 2016, 13, 106001 (doi:10.1088/1612-2011/13/10/106001).

## Функционализация хитозана N-гетероциклическими заместителями как способ получения сорбентов и полимер-неорганических гибридных материалов с контролируемыми свойствами

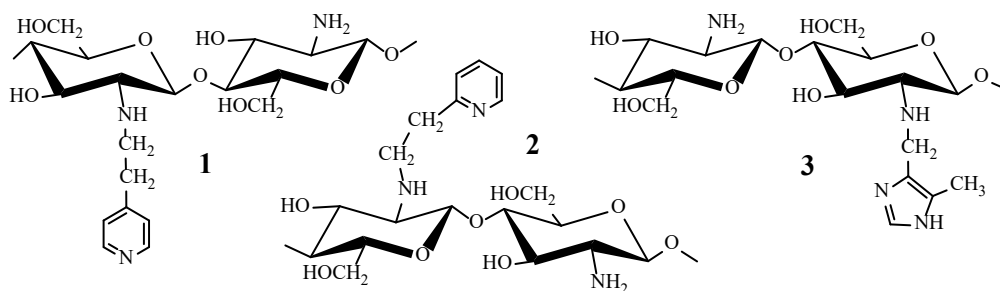
*Братская С.Ю.<sup>1</sup>, Привар Ю.О.<sup>1</sup>, Азарова Ю.А.<sup>1</sup>, Назиров А.Е.<sup>1</sup>, Войт А.В.<sup>1</sup>, Модин Е.Б.<sup>1</sup>, Пестов А.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, проспект 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022; эл. почта: sbratska@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, ул. С. Ковалевской 22, г. Екатеринбург, 620137

Неуклонно растущий интерес к использованию возобновляемого природного сырья для получения высокотехнологичных продуктов и широкая распространенность в природе хитина - предшественника хитозана - определяют высокий потенциал этого полимера и его производных для получения «зелеными методами» наночастиц и гибридных материалов широкого спектра назначения - от фототермальной терапии до катализа; создания селективных сорбционных материалов для аналитического разделения и концентрирования ионов металлов; применения в технологиях водоподготовки и ремедиации окружающей среды.

В рамках настоящего проекта РФФИ исследовано влияние строения функциональных фрагментов и степени замещения на эффективность и механизм взаимодействия ионов металлов с хитозаном и его производными - (N-2-(4-пиридил)этилхитозаном (4-ПЭХ), N-2-(2-пиридил)этилхитозаном (2-ПЭХ), N-(4-имидазолил)метилхитозаном (ИМХ) – Рис.1, отличающихся от хитозана Льюисовской основностью и хелатирующей способностью, проведена сравнительная оценка сорбционных свойств полученных производных с аналогичными продуктами на основе синтетических полимеров – полиаллиамина и полиэтиленimina [1–3]. Результаты квантово-химического моделирования кластеров адсорбционных комплексов ионов  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  использованы для интерпретации экспериментально полученных закономерностей изменения сорбционных свойств в рядах производных [1,3,4].



**Рис.1.** Структурные фрагменты (N-2-(4-пиридил)этилхитозана (4-ПЭХ) - 1, N-2-(2-пиридил)этилхитозана (2-ПЭХ) - 2, N-(4-имидазолил)метилхитозана (ИМХ) – 3.

Впервые с применением метода РФЭС установлено, что в отличие от ионов Pd(II), сорбирующихся на хитозане и всех исследованных производных без изменения степени окисления в результате ионного-обмена и хелатирования, в процессе сорбции ионов Au(III) и Pt(IV) происходит восстановление металлов до Au(0) и Pt(II), при этом соотношение форм Au(0)/Au(III) и Pt(II)/Pt(IV) зависит от типа заместителя в хитозане [5]. Показано, что низкая эффективность элюирования золота из хитозана связана с образованием элементарного золота в процессе сорбции и может быть значительно повышена при использовании 4-ПЭХ и ИМХ для концентрирования Au(III), что позволяет использовать эти производные для группового аналитического концентрирования ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) перед атомно-абсорбционным определением из растворов с высоким фоновым содержанием ионов Fe(III)



и солей щелочных металлов [5,6].

С использованием комплекса методов – вискозиметрии, UV-vis спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, коллоидного титрования,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии исследована кинетика формирования наночастиц золота в растворах хитозана и его производных, предложен механизм восстановления ионов  $\text{Au(III)}$ , впервые установлены продукты деструкции полимеров [7] и показано, что скорость восстановления  $\text{Au(III)}$ , глубина деструкции полимера и морфология получаемых наночастиц золота зависит от устойчивости комплексов полимер- $\text{Au(III)}$ , которая изменяется в ряду хитозан < 2-ПЭХ < 4-ПЭХ < ИМХ [8]. В рамках выполнения проекта было обнаружено, что наночастицы золота, формирующиеся в растворе наиболее сильного комплексона - ИМХ, не проявляют свойства плазмонов, но люминесцируют на длине волны 370 нм при возбуждении светом с длиной волны 230 нм. Средний размер таких частиц составил 2.3 нм. Синтез наночастиц золота в растворе ИМХ является первым примером «зеленого» синтеза частиц такого размера в растворах полисахаридов в одну стадию, без использования дополнительных восстанавливающих реагентов и серусодержащих стабилизаторов [9].

На основании полученных данных сформулированы критерии выбора наиболее подходящих производных хитозана для использования в качестве сорбентов ионов благородных и переходных металлов, селективного концентрирования и разделения в количественном анализе ионов благородных металлов, а также для получения методом “in situ” восстановления в предварительно сформированной ионообменной матрице, гибридных полимер/неорганических материалов, содержащих металлические наночастицы для каталитического гидрирования нитро- и карбонильных соединений [10].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00136.

Публикации по гранту

- [1] Bratskaya S., Voit A., Privar Y., Ziatdinov A., Ustinov A., Marinin D., Pestov A., Dalton Trans., 2016, 45, 12372–12383 (doi:10.1039/C6DT01435F)
- [2] Pestov A., Bratskaya S., Molecules, 2016, 21 (doi:10.3390/molecules21030330).
- [3] Pestov A.V., Privar Y.O., Ustinov A.Y., Voit A.V., Azarova Y.A., Mekhaev A.V., Bratskaya S.Y., Chem. Eng. J., 2016, 283, 323–329 (doi:10.1016/j.cej.2015.07.066).
- [4] Portnyagin A.S., Bratskaya S.Y., Pestov A.V., Voit A.V., Comput. Theor. Chem., 2015, 1069, 4–10 (doi:10.1016/j.comptc.2015.07.001).
- [5] Azarova Y. A., Pestov A. V., Ustinov A. Y., Bratskaya S. Y., Carbohydrate Polymers, 2015, 134, 680–686 (doi:10.1016/j.carbpol.2015.07.086)
- [6] Azarova Y. A., Pestov A. V., Bratskaya S. Y., Cellulose, 2016, 23(4), 2273–2289 (doi:10.1007/s10570-016-0962-6)
- [7] Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S., Carbohydr. Polym., 2015, 117, 70–77 (doi:10.1016/j.carbpol.2014.09.030).
- [8] Pestov A., Nazirov A., Privar Y., Modin E., Bratskaya S., Int. J. Biol. Macromol., 2016, 91, 457–464 (doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.05.102).
- [9] Nazirov A., Pestov A., Privar Y., Ustinov A., Modin E., Bratskaya S., Carbohydrate Polymers, 2016, 151, 649–655 (doi:10.1016/j.carbpol.2016.06.018)
- [10] Пестов А.В., Привар Ю.О., Модин Е.Б., Устинов А.Ю., Братская С.Ю., Высокомолекулярные Соединения. Серия Б., 2016, 58, 6, в печати.

## Расчет констант диссоциации комплексов фторхинолонов с $\beta$ -циклодекстринами по данным ИК-спектроскопии Фурье

*Дейген И.М., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.*

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, дом 1, стр 3, Москва, 119296;  
эл. почта: i.m.deygen@gmail.com

По данным Всемирной организации здравоохранения распространение мультирезистентных форм туберкулеза является одной из основных проблем медицины в настоящее время. Несмотря на современные достижения биомедицины в области разработки новых лекарств и лекарственных формуляций, вопрос создания высокоэффективной терапии остается актуальным. Широкое распространение туберкулеза, особенно в мультирезистентной форме, требует использование комбинированной терапии пролонгированного действия.

Эффективной стратегией создания новых формуляций антибиотиков с переменными свойствами является использование различных носителей синтетического и природного происхождения. Внимание многих исследователей привлекает класс олигосахаридов циклодекстринов как нетоксичных и удобных лигандов, способных образовывать с молекулами антибиотика комплексы гость – хозяин. Образование подобных комплексов позволяет значительно повысить биодоступность и растворимость, а так же придать системе требуемые свойства, например, пролонгированного высвобождения.

Цель работы заключается в исследовании физико-химических свойств комплексов клинически значимых фторхинолонов моксифлоксацина (Mf) и левофлоксацина (Lf) с 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином (HPCD), сульфобутиловым эфиром  $\beta$ -циклодекстрина (SBECD) и метил- $\beta$ -циклодекстрином (MCD). В качестве основного метода исследования выбрана ИК-спектроскопия Фурье в режиме НПВО; данный метод представляется удобным и высокоинформативным для анализа нековалентных систем, а также для исследования тонких изменений в состоянии функциональных групп молекул в процессе комплексообразования.

Молекулы фторхинолонов содержат множество функциональных групп, способных поглощать в ИК-области, а именно, карбоксильную группу, карбонильную группу хинолона, ароматическую хинолоновую группировку, пиперазольное кольцо и ряд других групп. Наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК спектрах левофлоксацина и моксифлоксацина - полосы  $1471\text{ см}^{-1}$  и  $1445\text{ см}^{-1}$  соответственно, которые относятся к поглощению ароматической структуры хинолона. Установлено, что интенсивность данных полос поглощения закономерно уменьшается при введении циклодекстринов, по-видимому, за счет изменения микроокружения хинолонового остова и связанного с этим уменьшения коэффициента молярного поглощения. Получив зависимость интенсивности данных полос поглощения от концентрации циклодекстрина и линеаризовав их в координатах Скетчерда, мы получили величины констант связывания (таблица 1). Для контроля использовался метод УФ-спектроскопии.

Таблица 1. Значения констант диссоциации комплексов моксифлоксацина и левофлоксацина с циклодекстринами, рассчитанные по данным методов ИК-спектроскопии Фурье и УФ-спектроскопии. (SD, n=3)

Фторхинолон	HPCD, M		SBECD, M		MCD, M	
	$3.3(\pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ (FTIR)	$2.6(\pm 0.8) \cdot 10^{-3}$ (UV)	$1.0(\pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ (FTIR)	$3.3(\pm 1.1) \cdot 10^{-4}$ (UV)	$5.0(\pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ (FTIR)	$4.0(\pm 0.9) \cdot 10^{-5}$ (UV)
Mf						
Lf	$1.0 \cdot 10^{-3} \pm 0.3$		$5.0 \cdot 10^{-5} \pm 0.3$		$1.0 \cdot 10^{-4} \pm 0.3$	

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00063.

Публикации по гранту

[1] Deygen I.M., Skuredina A.A., Kudryashova E.V., Analytical and Bioanalytical Chemistry, under review (номер ABC-01428-2016) с 25.07.2016.

[2] Deygen I.M., Kudryashova E.V., Egorov A.M., Moscow University Chemistry Bulletin, 2015, 71, 1, 1 – 6 (doi: 10.310/2FS0027131416010028).

## Стратегия количественного анализа в лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии

*Лабутин Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Зоров Н.Б.*

Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы 1 стр.3, г. Москва, 119234;  
эл. почта: timurla@laser.chem.msu.ru

В методе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) мощное импульсное лазерное излучение используется для отбора пробы, а образующаяся лазерно-индуцированная плазма является атомизатором и источником возбуждения. Метод позволяет проводить анализ как легких, так и тяжелых элементов, в том числе локально и дистанционно. Однако, как и для других прямых методов, матричные эффекты, чувствительность и воспроизводимость метода часто ограничивают его применение. В рамках гранта РНФ велись работы по совершенствованию метода ЛИЭС для преодоления этих проблем преимущественно для различных типов проб. Результаты также обобщены в виде двух обзоров.

Разработаны способы повышения чувствительности ЛИЭС за счет использования различных гармоник лазерного излучения, двухимпульсного испарения пробы и специального режима работы ПЗС-камеры. Предложены пути улучшения воспроизводимости аналитического ЛИЭС сигнала за счет выбора «внутреннего» стандарта, обеспечивающего коррекцию флуктуаций от импульса к импульсу и от образца к образцу, изменения параметров лазерного излучения и условий пробоотбора. Рассмотрена возможность использования сцинтилляционной регистрации сигнала для определения рассеянных элементов. Методы повышения чувствительности метода и снижения уровня шумов подходов привели к значительному улучшению пределов обнаружения при определении ряда элементов-маркеров в природных объектах методом ЛИЭС. Также показаны возможности метода ЛИЭС при количественном определении металлов (Ni, Cr, Mn, Al, V, Ti) и неметаллов (Si, C) в высоко и низколегированных сталях. Более того, достигнутые метрологические характеристики позволили использовать ЛИЭС в рамках межлабораторных сличительных испытаний и при аттестации кандидата в государственные стандартные образцы (хвои сосны сибирской).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01386.**

Публикации по гранту, связанные с представляемой работой:

- [1] Зоров Н.Б., Попов А.М., Зайцев С.М., Лабутин Т.А., Успехи химии, 2015, 84, 1021 (doi: 10.1070/RCR4538).
- [2] Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Opt. Express, 2014, 22, 22382 (doi: 10.1364/OE.22.022382).
- [3] Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., J. Anal. At. Spectrom., 2016, 11 (doi: 10.1039/C6JA00200E).
- [4] Labutin T.A., Popov A.M., Fuel, 2016, 167, 375 (doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.056).
- [5] Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A., Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., 2016, 118, 37 (doi: 10.1016/j.sab.2016.02.009).
- [6] Попов А.М., Кожнов М.О., Зайцев С.М., Зоров Н.Б., Лабутин Т.А., Журн. приклад. спектроск., 2015, 82, 673 (doi: 10.1007/s10812-015-0173-1).
- [7] Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M., J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, 90 (doi: 10.1039/C5JA00301F).
- [8] Popov A.M., Drozdova A.N., Zaytsev S.M., Biryukova D.I., Zorov N.B., Labutin T.A., J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, 1123-1130 (doi: 10.1039/C5JA00468C).
- [9] Seliverstova I.V., Zorov N.B., Labutin T.A., Kalko I.A., Sidorina Y.N., Bugaev I.A., Nikolaev Y.N., J. Anal. At. Spectrom., 2014, 29, 1925 (doi: 10.1039/C4JA00199K).
- [10] Лабутин Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Калько И.А., Зоров Н.Б., Опт. и спектроск., 2016, 121, 367 (doi: 10.1134/S0030400X16080129).

## Получение сокристаллов с пара-аминосалициловой кислотой

*Манин А.Н., Дрозд К.В., Перлович Г.Л.*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045; эл. почта: alexnmanin@gmail.com

Как известно, туберкулез входит в топ (число) инфекционных болезней, уносящих наибольшее число жизней. На протяжении уже нескольких десятков лет для лечения туберкулеза используют стандартный набор препаратов первого ряда (изониазид, рифампицин), как наиболее эффективных, одновременный прием которых приводит к появлению у большинства больных лекарственно-устойчивой формы туберкулеза. В зависимости от того, к каким препаратам устойчива палочка Коха, вместе с препаратами первого ряда (изониазид, рифампицин) применяют резервные препараты (препараты второго ряда) – фторхинолоны, капреомицин, этионамид, циклосерин, пара-аминосалициловая кислота. Обычно курс лечения лекарственно-устойчивой формы туберкулеза может длиться до 2-х лет, а большинство резервных препаратов токсичны и вызывают сильные побочные эффекты. Одной из причин, приводящих к побочным эффектам, является низкая растворимость лекарственных соединений, поэтому, важной задачей на данный момент остается поиск путей повышения растворимости. Одним из таких подходов является получение сокристаллов активных фармацевтических ингредиентов. Сокристалл - это многокомпонентный молекулярный кристалл, образованный двумя или более нейтральными молекулярными компонентами, которые находятся в четком стехиометрическом соотношении и связаны между собой посредством нековалентных взаимодействий. Кроме возможного повышения растворимости, сокристаллизация может привести к улучшению термодинамической стабильности продукта, существенно разнообразить продажную линейку лекарственного соединения, улучшить фармакодинамические и фармакокинетические характеристики соединения.

Объектом нашего исследования была выбрана пара-аминосалициловая кислота – противотуберкулезный препарат второго ряда. Согласно биофармацевтической классификационной системе пара-аминосалициловая кислота находится на границе между вторым и четвертым классами соединений с низкими значениями растворимости и проницаемостью около 80%. Кроме этого, пара-аминосалициловая кислота является нестабильным веществом, которое в процессе необратимого декарбоксилирования переходит в 3-аминофенол. Данный процесс ускоряется на свету, при нагревании вещества, а также в растворе. 3-аминофенол это токсичное вещество, поэтому важной задачей при работе с пара-аминосалициловой кислотой является поиск подходов стабилизации от декарбоксилирования.

В рамках настоящего проекта был исследован целый ряд экспериментальных методов скрининга сокристаллов, произведен сравнительный анализ исследованных методик и предложена многоступенчатый метод скрининга сокристаллов. [1] Кроме этого, нами было доказано, что сокристаллизация пара-аминосалициловой кислоты приводит к повышению её стабильности и замедляет процесс декарбоксилирования в растворе. [2]

На настоящий момент проведен экспериментальный многоступенчатый скрининг сокристаллов с рядом коформеров. [3] Подтверждено образование двух новых сокристаллов с пара-аминосалициловой кислотой. Проанализированы кристаллические структуры новых сокристаллов, определены их термодинамические параметры. Проведено исследование процессов растворения сокристаллов пара-аминосалициловой кислоты. Доказано, что процесс сокристаллизации приводит к повышению растворимости пара-аминосалициловой кислоты, а также способствует замедлению процесса её декарбоксилирования.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 14-13-00640.**

Публикации по гранту

[1] Manin A.N., Voronin A.P., Drozd K.V., Manin N.G., Bauer-Brandl A., Perlovich G.L. Eur. J. Pharm. Sci., 2014, 65, 56 (doi: 10.1016/j.ejps.2014.09.003).

[2] Manin A.N.; Voronin A.P.; Shishkina A.V.; Vener M.V.; Churakov A.V.; Perlovich G.L. J. Phys. Chem. B, 2015, 119(33), 10466 (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05082).

[3] Drozd K.V., Manin A.N., Churakov A.V., Perlovich G.L., New J. Chem., 2016, направлена в печать

## Реакционная способность комплекса (tBuPCP)IrH(Cl) при взаимодействии с кислотами и основаниями

Осипова Е.С., Титова Е.М., Гуляева Е.С., Филиппов О.А., Гуцул Е.И., Белкова Н.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: aosipova92@gmail.com

Металлоорганические комплексы с 1,3-бис-[(дитретбутилфосфино)метил]-бензолным лигандом (<sup>t</sup>BuPCP) являются эффективными катализаторами различных органических реакций, таких как асимметричная альдольная конденсация метилизоцианоацетата с альдегидами, восстановление кетонов, реакции кросс-сочетания Сузуки, полимеризация фенилацетиленов и арилирование алкенов по Хеку. Среди них именно иридиевые комплексы показали высокую каталитическую активность в реакции дегидрирования алкенов и амин-боранов. Необратимая координация молекулы субстрата или растворителя, а также координация или активация малых молекул, например, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, может замедлить каталитическую реакцию. Тем не менее, до сих пор реакционная способность гидридов иридия с PCP-лигандом при взаимодействии с кислотами и основаниями до конца не изучена.

Было проведено исследование взаимодействия комплекса (tBuPCP)IrH(Cl) с HA-кислотами (индол, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH) и различными основаниями (MeCN, PhCN, пиридин, 2-аминопиридин, 4-аминопиридин, 2-гидроксиметилпиридин) методами ЯМР, ИК и УФ спектроскопии в широком температурном интервале (190-290К). Показано, что в результате взаимодействия данного комплекса с кислотами, образуются межмолекулярные комплексы, связанные водородной связью с участием хлоридного лиганда (Ir-Cl...H-A). С помощью ИК-спектроскопии были определены термодинамические характеристики водородно-связанных аддуктов. Координация оснований (B) к атому иридия приводит к образованию соответствующих шестикоординационных комплексов (tBuPCP)IrH(Cl)(B) [1, 2]. Показано преимущественное *транс*-расположение азотного основания по отношению к гидридному лиганду, а также определена стабильность различных изомеров.

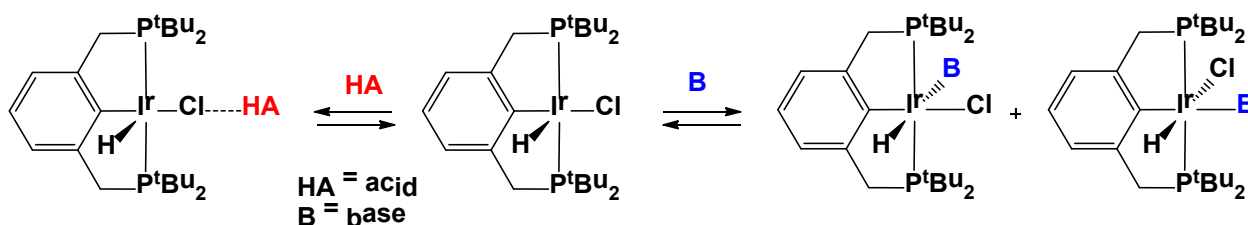


Схема 1.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00801

Публикации по гранту

[1] Titova E.M., Silantyev G.A., Filippov O.A., Gulyeva E.S., Gustul E.I., Dolgushin F.M., Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 56 (doi: 10.1002/ejic.201501083).

[2] Titova E.M., Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Torocheshnikov V.N., Pavlov A.A., Silantyev G.A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V., J. Organomet. Chem., 2016, submitted

## Структура наночастиц металлов в органозолях, обратных микроэмульсиях и тонких пленках

*Поповецкий П.С., Булавченко А.И.*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.  
630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3.  
эл. почта: popovetskiy@niic.nsc.ru

Интерес к органозолям, содержащим наночастицы благородных металлов, обусловлен перспективностью их применения в различных областях микроэлектроники и высокотехнологичного производства благодаря интенсивной окраске, высокой плотности поверхностного заряда и их коррозионной стойкости. Помимо размера металлического ядра наночастицы, ключевыми параметрами, определяющими потребительские характеристики органозолей, являются концентрация частиц и структура их поверхностного слоя. Особый интерес представляют стабильные органозоли с высокой концентрацией наночастиц.

Методами динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии), лазерного электрофореза (фазового анализа рассеянного света), просвечивающей электронной микроскопии, спектрофотометрии, рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и кондуктометрии детально изучена структура адсорбционного слоя наночастиц серебра и золота в зависимости от концентрации ПАВ-стабилизатора (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, АОТ), полярности органического растворителя (в ряду декан-толуол-хлороформ), содержания воды (0-10 % об.) и температуры (20-70°C). Показано, что главным фактором, определяющим структуру адсорбционного слоя, является поверхностный заряд наночастиц. При концентрациях ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в системе наряду с наночастицами присутствуют мицеллы АОТ без наночастицы (пустые мицеллы). Обратные мицеллы ПАВ способны стабилизировать флуктуационные заряды и формировать так называемые наноионы, образующие диффузную часть двойного электрического слоя. В результате наночастицы проявляют электрофоретическую подвижность в области средних концентраций (от ККМ до 0.1-0.3 М), растущую с увеличением концентрации АОТ. Взаимодействие пустых мицелл с наночастицами при концентрациях АОТ менее 0.1 М остается достаточно слабым, что проявляется в постоянстве гидродинамического диаметра наночастиц и сохранении монослойной структуры адсорбционного слоя. С ростом концентрации АОТ имеет место взаимодействие пустых мицелл с наночастицей, приводящее к резкому росту гидродинамического диаметра, а граница скольжения, по-видимому, отодвигается от поверхности частицы. В результате электрофоретическая подвижность наночастиц уменьшается.

Полученные знания позволили разработать ряд перспективных методик, в том числе решить проблему получения высококонцентрированных органозолей из микроэмульсий. Для этого развита методика концентрирования с использованием неводного электрофореза и получены органозоли серебра (с диаметром частиц 8 нм) и золота (диаметр частиц 5 нм), стабилизированные АОТ, с содержанием металла до 2 М. Отметим недостижимость таких концентраций при прямом микроэмульсионном синтезе. Для электрофореза используются микроэмульсии со средней концентрации ПАВ (0.25 М) с наночастицами, имеющими развитый диффузный слой из заряженных мицелл. Электрофоретическая методика также позволяет производить замену растворителя (труднолетучего на легколетучий, в котором не удастся получить наночастицы заданного размера и стабильности прямым синтезом) и отделять наночастицы от побочных продуктов реакции и избытка стабилизатора.

При высоких концентрациях ПАВ (более 0.3 М) толщина адсорбционного слоя резко возрастает, что приводит к дополнительной стабилизации наночастиц. В результате испарением растворителя из микроэмульсий на различных подложках получены стабильные пленки из композитов наночастиц в матрице АОТ. Наночастицы в них не связаны коагуляционно-кристаллизационными

контактами, поэтому сохраняют свойства плазмоников; пленки на их основе ярко окрашены и не проводят электрический ток.

Обработка композитов большими объемами полярных растворителей (типа этанола и воды) приводит к вымыванию стабилизатора; толщина адсорбционного слоя наночастиц резко падает, что вызывает их быструю коагуляцию. В результате между ними формируются омические контакты, содержание металла увеличивается, и пленки становятся электропроводящими. Термолиз композитов в окислительной атмосфере также позволяет частично удалять стабилизатор и повышать содержание металла в пленке. Комбинацией химической и термической обработки удалось получить пленки, содержащие до 95% массовых металла. Металлический характер проводимости пленок был подтвержден количественными измерениями их электрического сопротивления, которое не изменялось в диапазоне температур от 4.2 до 300 К. Методика перспективна для разработки такого инновационного продукта, как краска на металлической основе для принтерной печати микросхем.

Повторное редиспергирование сухих композитов в предельных углеводородах (до средних и высоких концентраций АОТ) позволило получить уникальные стабильные микроэмульсии с содержанием водной псевдофазы до 20% объемных. Без процедур концентрирования и очистки получить стабильные микроэмульсии с таким содержанием воды невозможно. Адсорбционный слой частиц в этих системах за счет набухания мицелл увеличился до 400 нм (концентрация АОТ 1 М, содержание воды 10% об.). При повышении температуры до 40-50°C в микроэмульсиях со средними концентрациями АОТ (0.25 М) и содержания водной псевдофазы 10% об. проявляется хорошо известный эффект перколяции - скачкообразный рост электропроводности системы в результате самосборки обратных мицелл в вытянутые каналы. В микроэмульсиях с высокими концентрациями АОТ (1 М) и аналогичным содержанием водной псевдофазы в диапазоне температур 20-70°C перколяция отсутствует. Отметим, что процесс перколяции обнаружен в микроэмульсиях с наночастицами впервые.

В области низких концентраций АОТ, при которых частица покрыта только монослоем ПАВ, показана возможность за счет электростатических взаимодействий формировать агрегаты с подложками, имеющими противоположный заряд ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

Таким образом, в работе показано, что варьированием всего лишь нескольких структурных параметров наночастиц в органозолях (поверхностный заряд и толщина адсорбционного слоя) можно получать самые разнообразные системы, представляющие интерес в научном плане и имеющие перспективы практического применения.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00080.**

Публикации по гранту

- [1] Татарчук В.В., Добролюбова Ю.О., Дружинина И.А., Зайковский В.И., Гевко П.Н., Максимовский Е.А., Громилов С.А. Журн. неорг. химии, 2016, 61, 559 (doi: 10.7868/S0044457X16040206).
- [2] Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. Журн. неорг. химии, 2016, 61, 944 (doi: 10.7868/S0044457X16070138).
- [3] Поповецкий П.С., Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И. Коллоид. журнал, 2016, 78, 458 (doi: 10.7868/S0023291216040121).
- [4] Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. Журн. структур. химии, 2016, 8, в печати.
- [5] Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И. Коллоид. журнал, в печати
- [6] Арымбаева А.Т., Шапаренко Н.О., Поповецкий П.С., Булавченко А.И. Журн. неорг. химии, в печати
- [7] Демидова М.Г., Шапаренко Н.О., Булавченко А.И. Журн. неорг. химии, в печати
- [8] Булавченко А.И., Демидова М.Г., Поповецкий П.С., Подлипская Т.Ю., Плюснин П.Е. Журн. физ. химии, в печати.

## Новое поколение малотоксичных таргетных противоопухолевых препаратов на основе природных и синтетических 5Z,9Z-диеновых кислот

*Дьяконов В.А., Макаров А.А., Туктарова Р.А., Джемилева Л.У., Юнусбаева М.М., Салимова А.Р., Ишмухаметова С.Р., Джемилев У.М.*

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук  
проспект Октября 141, г. Уфа, 450075; эл. почта: DyakonovVA@gmail.com

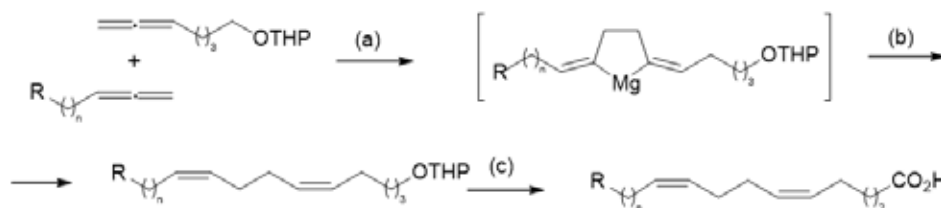
В последние годы большое внимание уделяется поиску новых ингибиторов ферментов, синтезирующих или модифицирующих нуклеиновые кислоты, к которым относится ДНК-зависимый фермент топоизомераза I, катализирующий топологические перестройки ДНК и играющий ключевую роль во всех аспектах функционирования генома. Осуществление топоизомеразой одно- и двухцепочечных разрывов, с последующей их сшивкой и восстановлением целостности молекулы ДНК, обуславливает мобильность, необходимую для конформационных изменений ДНК в процессах матричного синтеза и подвижности хромосом в митозе. Топоизомеразы рассматриваются в качестве внутриклеточных мишеней действия химиотерапевтических препаратов, так как, препятствуя репарации разрывов, такие вещества способны вызывать накопление повреждённых молекул ДНК, форсируя, таким образом, гибель опухолевой клетки [1].

Таким образом, поиск новых синтетических и природных соединений, способных избирательно и эффективно ингибировать функцию топоизомераз, является перспективным направлением развития фундаментальных и прикладных исследований по разработке современных противоопухолевых препаратов.

Недавно, была обнаружена высокая ингибирующая активность смеси 5Z,9Z-диеновых алифатических кислот, выделенных в минорных количествах из морских губок и плодов голосеменных растений [1].

С учетом вышеизложенного в рамках данного проекта была запланирована разработка принципиально новых стереоселективных методов синтеза 5Z,9Z-диеновых кислот, а также полиеновых карбоновых кислот, в том числе природной структуры, обладающих высокой ингибирующей активностью в отношении человеческих топоизомераз I и II.

На первом этапе выполнения проекта (2014 год), опираясь на разработанную в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН новую реакцию Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования алифатических и кислород содержащих 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра (Схема 1) [2], разработан оригинальный метод синтеза природных 5Z,9Z-диеновых кислот (C16-C24), выделенных ранее в микроколичествах из морских губок и плодов голосемянных растений, которые, как было показано, проявляют высокую ингибирующую активность по отношению к человеческим топоизомеразам I и II [3-5].



**Схема 1.** Стереоселективный синтез 5Z,9Z-диеновых кислот. (a): EtMgBr, Mg, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (10 мол.%), Et<sub>2</sub>O; (b): H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; (c): H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ацетон, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

В развитие этих исследований установлено, что на примере непредельных карбоновых кислот различного строения, синтезированных авторами проекта, наблюдается четкая корреляция наличия 1-карбокси-5Z,9Z-диеновой группировки в структуре исходной молекулы с проявляемой



последней активностью ингибирования топоизомераз I и II. Природа заместителя при 1-карбоксии-5Z,9Z-диеновой группировке, в свою очередь, может усиливать или ослаблять ее действие, а также придавать дополнительные свойства (липофильность, транспортная функция, растворимость и т.д.) [6].

С целью изучения границ приложения открытой нами реакции кросс-цикломагнирования 1,2-диенов в синтезе целевых стереоизомерно чистых кислот, а также разработки оригинальных и перспективных методов синтеза новых производных 5Z,9Z-диеновые кислоты, содержащих в своей структуре стероидный фрагмент и изучения влияния структуры заместителя при 1-карбоксии-5Z,9Z-диеновом фрагменте на активность ингибирования человеческих топоизомераз на втором и третьем этапах выполнения проекта в 2015-2016 годах выполнены исследования по разработке эффективных методов синтеза природных 5Z,9Z-диеновых кислот ((5Z,9Z)-5,9-гептакоза- и (5Z,9Z)-5,9-октакозадиеновых кислот), а также 5Z,9Z-диеновых кислот, содержащих в своей структуре объемный стероидный фрагмент [7-12].

Для синтезированных кислот проведены исследования на топоизомеразную и противоопухолевую активность на клеточных линиях (Hek293, HL-60, HeLa, A549, Jurkat, K562 и Hep2) с привлечением проточной цитометрии. Для проявивших наибольшую активность кислот в экспериментах *in vivo* на мышцах с перевитой лимфомой RLS и карциномой легких Льюис показано, что синтезированные соединения обладают противоопухолевыми свойствами при внутрибрюшинном способе введения на фоне активно растущей опухоли.

Полученные в рамках проекта данные свидетельствуют о высокой противоопухолевой активности синтезированных 5Z,9Z-диеновых кислот, а их рекордно низкая токсичность делает эти соединения исключительно перспективными для создания современных таргетных препаратов для лечения онкологических заболеваний.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00263.**

#### Публикации по гранту

- [1] D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M., "Recent Advances in the Chemistry of Natural and Semisynthetic Topoisomerase I/II Inhibitors", *Studies in Nat. Prod. Chem.*, 2016.
- [2] Дьяконов В.А., Реакции Al- и Mg-органических соединений с алкинами и 1,2-диенами, LAP LAMBERT Academic Publishing, ISBN 978-3-659-74774-8, 2015, с.524.
- [3] D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2015, 25, 2405.
- [4] D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M., *Curr. Cancer Drug Targets*, 2015, 15, 504.
- [5] Дьяконов В.А., Джемилева Л.У., Макаров А.А., Мулюкова А.Р., Туктарова Р.А., Исламов И.И., Джемилев У.М., *Известия АН, Серия химическая*, 2015, №9, 2135.
- [6] D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M., *Med. Chem. Res.*, 2016, 25, 30.
- [7] D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Tuktarova R.A., Makarov A.A., Islamov I.I., Mulyukova A.R., Dzhemilev U.M., *Steroids*, 2015, 102, 110.
- [8] D'yakonov V.A., Tuktarova R.A., Islamov I.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M., *Steroids*, 2016, 108, 77.
- [9] Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Tuktarova R.A., Dzhemileva L.U., Ishmukhametova S.R., Yunusbaeva M.M., de Meijere A., *J. Nat. Prod.*, 2016, 79, 2039.
- [10] V.A. D'yakonov, R.A. Tuktarova, S.R. Ishmukhametova, U.M. Dzhemilev, *Tetrahedron*, 2016, 72, 5783.
- [11] D'yakonov V.A., Tuktarova R.A., Dzhemileva L.U., Yunusbaeva M.M., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M., *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.*, 2016, in press.
- [12] D'yakonov V.A., Makarov A.A., Salimova A.R., Andreev E.N., Dzhemilev U.M., *Mendeleev Comm.*, 2016, in press.

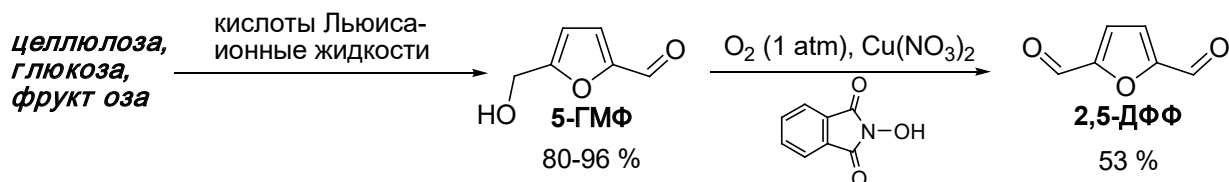
## Природные лигно-углеводные материалы для органического синтеза и получения практически значимых веществ

Васильев А.В.

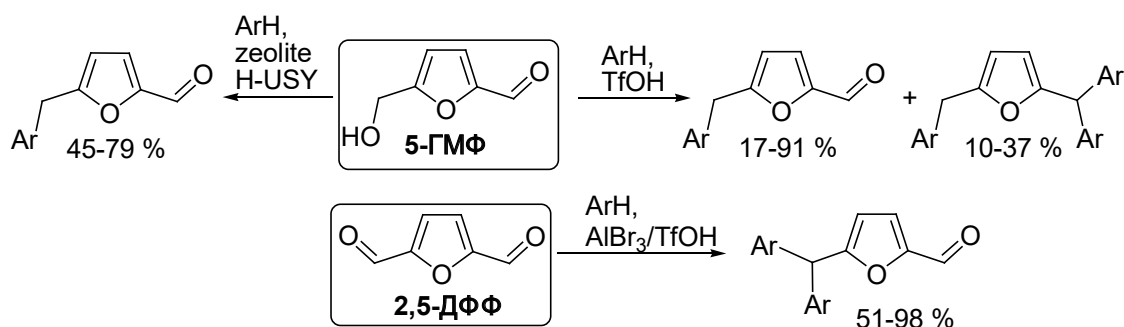
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер, 5, г. Санкт-Петербург, 194021; эл. почта: aleksvasil@mail.ru

В настоящее время ведутся активные разработки по использованию возобновляемых лигно-углеводных материалов (нативных и технических лигнинов, а также полисахаридов: целлюлозы, гемицеллюлоз) в качестве источника органических соединений как альтернатива нефтехимии. Основная проблема при переработке лигно-углеводных материалов – высокая степень их функциональности. Это приводит к усложнению путей реагирования таких веществ и трудности выделения продуктов их превращений.

Одним из направлений переработки углеводов (целлюлозы, глюкозы, фруктозы) является получение 5-гидроксиметилфурфура (5-ГМФ) и 2,5-диформилфурана (2,5-ДФФ). В рамках данного гранта РФ разработан способ получения 5-ГМФ из углеводов под действием различных кислот Льюиса в ионных жидкостях. Кроме этого, осуществлено окисление 5-ГМФ в 2,5-ДФФ кислородом при катализе системой  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -N-гидроксифталимид.

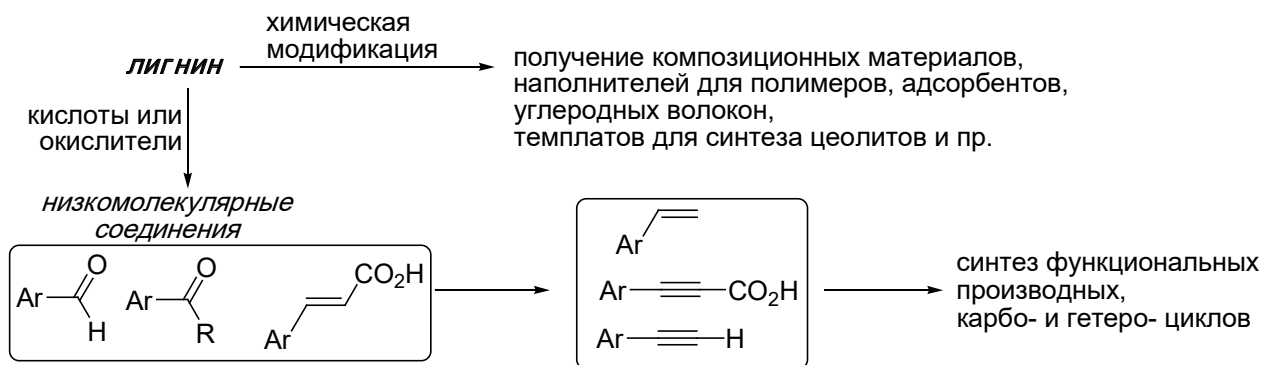


На основе реакций 5-ГМФ и 2,5-ДФФ с аренами в условиях электрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда или Льюиса, кислотных цеолитов разработаны методы синтеза арилметил- и диарилметил- замещенных фуранов.



Кислотное или окислительное расщепление лигнина дает целый ряд низкомолекулярных веществ: ароматических альдегидов и кетонов, фенолов, коричных кислот. Из этих соединений можно синтезировать разнообразные алкены и алкины, на базе которых осуществлено получение различных полифункциональных производных, а также карбо- и гетеро-циклов с ценными практическими свойствами.

Утилизация технических лигнинов имеет большое экономическое и экологическое значение. В данном проекте продемонстрированы возможности использования гидролизного лигнина для получения композиционных материалов, адсорбентов, углеродных волокон и др.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00448 .**

Публикации по гранту

- [1] Kompanec M.O., Kusch O.V., Litvinov Yu.E., Pliekhov O.L., Novikova K.V., Novokhatko A.O., Shendrick A.N., Vasilyev A.V., Opieda L.O. *Catalysis Communications*, 2014, 57, 60-63.
- [2] Kalugina A.V., Ryabukhin D.S., Artamonova T.O., Khodorkovsky M.A., Zarubin M.Ya., Vasilyev A.V. *Mendeleev Communications*, 2014, 24, 353-354.
- [3] Закусило Д.Н., Юзихин О.С., Васильев А.В. *Журнал органической химии*, 2014, 50, 1709-1711.
- [4] Крутов С.М., Возняковский А.П., Грибков И.В., Шугалей И.В. *Экологическая химия*, 2014, 23, 145-158.
- [5] D. N. Zakusilo, D. S. Ryabukhin, I. A. Boyarskaya, O. S. Yuzikhin, A. V. Vasilyev. *Tetrahedron*, 2015, 71, 102-108.
- [6] Nilov D.I., Vasilyev A.V. *Tetrahedron Letters*. 2015, 56, 5714-5717.
- [7] Евстигнеев Э.И., Юзихин О.С., Гуринов А.А., Иванов А.Ю., Артамонова Т.О., Ходорковский М.А., Бессонова Е.А., Васильев А.В. *Журнал прикладной химии*, 2015, 88, 1175-1183.
- [8] Заявка на патент, регистрационный № 2015116283 от 28.04.2015, ФИПС. «Способ получения водорастворимого производного гидролизного лигнина».
- [9] Krutov S.M., Evtugin D.V., Ipatova E.V., Santos S.A.O., Sazanov Yu. N. *Holzforchung*, 2015, 69, 761-768.
- [10] Крутов С.М., Возняковский А.П., Гордин А.А., Савкин Д.И., Шугалей И.В. *Экологическая химия*. 2015, 24, 29-40.
- [11] Ponomarev D.A., Mettee H.D. *Energy Education Science and Technology. Part A: Energy Science and Research*. 2015, 33, 3123-3128.
- [12] Ponomarev D.A., Mettee H.D. *Journal of Applied Chemical Science International*. 2015, 3, 158-168.
- [13] Krutov S.M., Voznyakovskii A.P., Gordina A.A., Savkin D.I., Shugalei I.V. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 85, 2898-2907.
- [14] Крутов С. М., Ипатова Е.В., Косяков Д.С., Шкаева Н.В., Короткова Е.М., Пранович А.В., Willfor S. *Журнал прикладной химии*, 2016, 89, 128-133.
- [15] Евстигнеев Э.И. *Химия растительного сырья*, 2016, 5-11.
- [16] Gurskaya L. Yu., Belyanskaya D. S., Ryabukhin D. S., Nilov D. I., Boyarskaya I. A., Vasilyev A. V. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2016, 12, 950-956.
- [17] Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova E.A., Vasilyev A.V. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2016, 36, 259-269.

## Структурно-генетическое исследование о-антигенов *Escherichia coli* и *Shigella flexneri*

Книрель Ю.А.<sup>1</sup>, Перепелов А.В.<sup>1</sup>, Сенченкова С.Н.<sup>1</sup>, Здоровенко Э.Л.<sup>1</sup>, Арбатский Н.П.<sup>1</sup>, Шнирт А.М.<sup>1</sup>,  
Овчинникова О.Г.<sup>1</sup>, Филатов А.В.<sup>1</sup>, Науменко О.И.<sup>1</sup>, Шашков А.С.<sup>1</sup>, Го Сю<sup>2</sup>, Лю Бинь<sup>2</sup>, Ван Лэй<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: yknirel@gmail.com

<sup>2</sup>Институт биологических наук и биотехнологии, Нанькайский университет, ул. Хун Да 23,  
Тяньцзиньская зона экономического и технического развития, г. Тяньцзинь, 300457, КНР

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) является клональным видом бактерий, включающим как комменсальные, так и патогенные штаммы. Шигеллы Флекснера (*Shigella flexneri*) - возбудители бациллярной дизентерии (шигеллеза) - являются клонами эшерихий со специфическим типом патогенности. Эти группы бактерий относятся к наиболее серологически гетерогенным микроорганизмам. Схемы типирования эшерихий и шигелл Флекснера, основанные на О-антигенах, включают 182 и 20 О-серотипов, соответственно. О-антиген (О-полисахарид) - часть липополисахарида внешней мембраны, расположенного на поверхности бактериальной клетки. Он определяет иммуноспецифичность микроорганизмов и является одним из факторов вирулентности. Структурное разнообразие О-антигенов, позволяющее бактериям избегать защитного действия приобретенного иммунитета, обусловлено вариабельностью генов их биосинтеза, большинство из которых собраны в кластер на хромосоме. Эти гены являются удобной мишенью для молекулярной экспресс-диагностики инфекций, постепенно вытесняющей серодиагностику из клиник. Основной целью проекта является разработка объединенной схемы типирования эшерихий и шигелл на основе структурно и генетически охарактеризованных О-антигенов. Она позволит улучшить методы идентификации этих бактерий для диагностики инфекционных болезней и эпидемио-логического мониторинга, а также уточнить формулу поливалентной дизентерийной вакцины.

Путем полногеномного секвенирования шигелл Флекснера найдены новые гены ацетилтрансфераз, которые ответственны за О-ацетилирование различных моносахаридов, входящих в состав О-антигенов. Функции этих генов подтверждены мутационными тестами и структурным анализом О-полисахаридов мутантных штаммов, утративших О-ацетильные группы в соответствующих положениях. Новые гены находятся не в хромосомных кластерах О-антигенов, а в профагах и, следовательно, приобретены бактериями в результате лизогении бактериофагами. Впервые обнаружен профаг, который включает гены, отвечающие за два различных типа модификации О-антигенов: О-ацетилирование и глюкозилирование. Таким образом, расширено представление о генетических факторах, участвующих в диверсификации О-антигенов шигелл. Получены моноспецифические антисыворотки к эпитопам, связанным с О-ацетилированными моносахаридами. Скрининг 730 клинических изолятов показал, что эти эпитопы широко распространены среди штаммов 8 из 20 известных О-серотипов, а моноспецифические антисыворотки являются удобным инструментом для детектирования таких штаммов. Предложено включить полученные антисыворотки в наборы для серотипирования шигелл Флекснера и расширить до 29 О-серотипов классификационную схему этих бактерий за счет включения в нее новых вариантов с О-ацетилированными О-антигенами.

Установлены уникальные структуры О-полисахаридов всех ранее неисследованных О-типовых штаммов эшерихий, а также ряда нетипированных изолятов, выделенных из природных источников. Наряду с характерными для большинства эшерихий компонентами, в составе многих О-полисахаридов обнаружен и идентифицирован целый ряд редковстречающихся моносахаридов и неуглеводных заместителей. Проведен биоинформатический анализ генов биосинтеза изученных О-антигенов, позволивший определить функции кодируемых ими ферментов, в том числе специфичность гликозилтрансфераз, участвующих в сборке олигосахаридных повторяющихся звеньев О-антигенов. В необходимых случаях для идентификации гликозилтрансфераз проведены

мутационные тесты с последующим структурным анализом О-полисахаридов мутантов. В результате выяснены молекулярные основы антигенного разнообразия эшерихий и различные генетические механизмы диверсификации структур О-антигенов в ходе эволюции бактерий.

Полученные данные показали, что для О-антигенов многих представителей эшерихий и шигелл характерны структурные и генетические взаимосвязи. Предложено с учетом обнаруженных взаимосвязей объединить наиболее близкие штаммы этих бактерий в простые (в случае полной идентичности О-антигенов) или в сложные О-группы, включающие две или более подгрупп (в случае незначительного структурного и генетического различия между О-антигенами). В соответствии с этим некоторые О-группы из схемы типирования исключаются, а другие, объединявшиеся ранее в одну О-группу на основании случайных перекрестных серологических реакций, но не обладающие существенным структурным и генетическим родством, отнесены в разные О-группы. Всего предлагаемая объединенная классификационная схема эшерихий и шигелл включает 211 О-групп (31 сложную и 180 простых), из которых 176 О-групп содержат только штаммы эшерихий, 10 О-групп - только штаммы шигелл и 25 О-групп - штаммы обеих бактерий.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-14-01042.**

Избранные публикации по гранту

- [1] Knirel Y.A., Wang J., Luo X., Senchenkova S.N., Lan R., Shpirt A.M., Du P., Shashkov A.S., Zhang N., Xu J., Sun Q., BMC Microbiology, 2014, 14, 266 (doi: 10.1186/s12866-014-0266-7).
- [2] Sun Q., Knirel Y.A., Wang J., Luo X., Senchenkova S.N., Lan R., Shashkov A.S., Xu J., J. Bacteriol., 2014, 196, 3656 (doi: 10.1128/JB.02009-14).
- [3] Wang J., Lan R., Knirel Y.A., Luo X., Senchenkova S.N., Shashkov A.S., Xu J., Sun Q., J. Clin. Microbiol., 2014, 52, 2033 (doi: 10.1128/JCM.00197-14).
- [4] Zdorovenko E.L., Varbanets L.D., Liu B., Valueva O.A., Wang Q., Shashkov A.S., Garkavaya E.G., Brovarkaya O.S., Wang L., Knirel Y.A., Microbiology, 2014, 160, 2102 (doi: 10.1099/mic.0.080804-0).
- [5] Книрель Ю.А., Сунь Ц.-Ж., Сенченкова С.Н., Перепелов А.В., Шашков А.С., Сюй Ц.-Г., Биохимия, 2015, 80, 1072 (doi: 10.1134/S0006297915070093).
- [6] Perepelov A.V., Wang Q., Senchenkova S.N., Mei Z., Shashkov A.S., Wang L., Knirel Y.A., Carbohydr. Res., 2015, 411, 33 (doi: 10.1016/j.carres.2015.04.004).
- [7] Knirel Y.A., Prokhorov N.S., Shashkov A.S., Ovchinnikova O.G., Zdorovenko E.L., Liu B., Kostrukova E.S., Larin A.K., Golomidova A.K., Letarov A.V., J. Bacteriol., 2015, 197, 905 (doi: 10.1128/JB.02398-14).
- [8] Chen M., Shpirt A. M., Guo X., Shashkov A. S., Zhuang Y., Wang L., Knirel Y. A., Liu B. Microbiology, 2015, 161, 1790 (doi: 10.1099/mic.0.000136).
- [9] Senchenkova S.N., Zhang Y., Perepelov A.V., Guo X., Shashkov A.S., Weintraub A., Liu B., Widmalm G., Knirel Y.A., Glycobiology, 2016, 26, 335 (doi: 10.1093/glycob/cwv106).
- [10] Knirel Y.A., Qian C., Senchenkova S.N., Guo X., Shashkov A.S., Chizhov A.O., Perepelov A.V., Liu B., Int. J. Biol. Macromol., 2016, 88, 578 (doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.025).

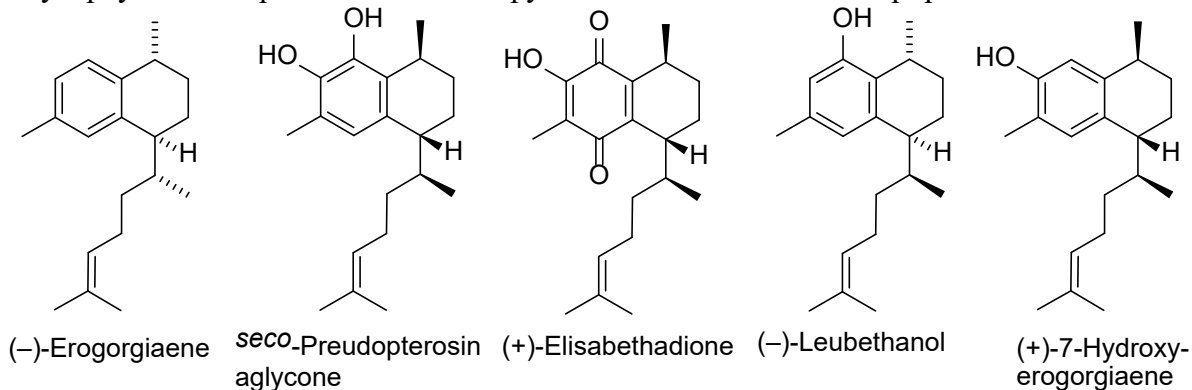
## Разработка методов синтеза серулатановых дитерпеноидов и их биологическая активность

Рубцов А.Е.

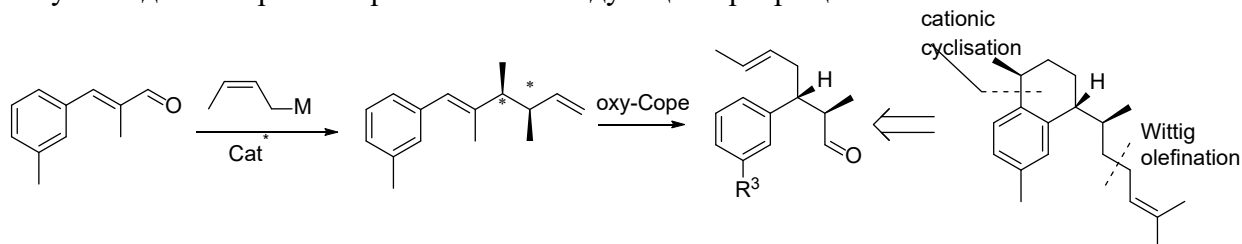
Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, г. Пермь, 614990; эл. почта: rubtsov@psu.ru

Туберкулез, вызванный *Mycobacterium tuberculosis*, остается глобальной проблемой здравоохранения, вызывая 8,8 млн. новых случаев и 1,1 млн. смертей в 2012 году. Во многих странах эпидемия туберкулеза продолжается в условиях комбинированной химиотерапии, которая включает в комбинации, по крайней мере, четырех препаратов. Наиболее существенным препятствием для искоренения туберкулеза является быстрое появление штаммов *Mycobacterium tuberculosis* с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ), которые делают существующие методы лечения неэффективными. Лечение лекарственно-устойчивого туберкулеза является дорогостоящим и требует применения высокотоксичных препаратов, что приводит к многочисленным побочным эффектам. Кроме того, распространение МЛУ штаммов создает идеальную почву для дальнейшего развития, более прогрессивных форм лекарственной устойчивости. Учитывая ограниченное количество имеющихся в настоящее время противотуберкулезных препаратов, и продолжительность лечения ими, необходимая для достижения излечения, существует глобальная необходимость открытия новых препаратов с быстрым действием в отношении активных и неактивных бактерий.

В настоящее время у веществ серулатанового ряда недавно выделенных из морских кораллов *Pseudopterogorgia elisabethae*, обнаружена выраженная пртивотуберкулезная активность. Однако основным препятствием для внедрения и широкого использования этих соединений в качестве противотуберкулезного средства является трудность их выделения из природных источников.

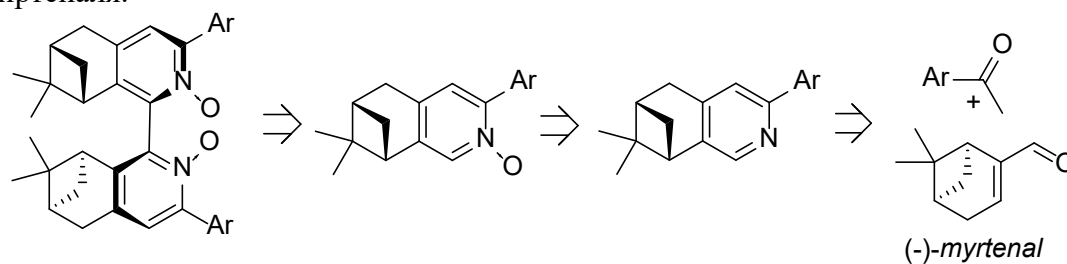


Альтернативным решением проблемы для получения в достаточном количестве дитерпенов с природной химической структурой, а также синтез целого ряда аналогов, расширяющих потенциал поиска их наиболее эффективных производных, является предложенная методология химического синтеза, основанная на асимметрическом каталитическом кротилировании производных коричневого альдегида для получения гомоаллиловых спиртов с набором стереогенных центров, которые используются для контроля стереохимии последующих превращений.



Для успешной реализации данной стратегии нами были разработаны бипиридиновые-бис-N-оксиды, которые оказались прекрасными реагентами в аллилировании ароматических альдегидов с

аллилтрихлорсиланами. В новых катализаторах, хиральность происходит от недорогого природного терпена миртеналя.



В докладе также обсуждаются биологическая активность полученных соединений по отношению к возбудителям туберкулеза и родственным бактериям.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00092.

Публикации по гранту

- [1] C.A. Incerti-Pradillos, M.A. Kabeshov, P.S. O'Hora, S.A. Shipilovskikh, A.E. Rubtsov, V.A. Drobkova, S.Y. Balandina, A.V. Malkov. Asymmetric Total Synthesis of (–)-Erogorgiaene and Its C-11 Epimer and Investigation of Their Antimycobacterial Activity. *Chemistry – A European Journal* (2016), doi:10.1002/chem.201602440.
- [2] P.S. O'Hora, C.A. Incerti-Pradillos, M.A. Kabeshov, S.A. Shipilovskikh, A.E. Rubtsov, M.R.J. Elsegood, A.V. Malkov, Catalytic Asymmetric Crotylation of Aldehydes: Application in Total Synthesis of (–)-Elisabethadione. *Chemistry – A European Journal* (2015) 21, 4551–4555, doi:10.1002/chem.201500176.

## Химия фосфиноксида $\text{H}_3\text{PO}$ – от молекулы к функциональным материалам

Яхваров Д.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
Арбузова 8, г.Казань, 420088;  
эл. почта: yakhvar@iopc.ru

Развитие современной химии элементоорганических соединений протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка новых высокоэффективных и экологически безопасных методов получения практически значимых фосфор- и металлоорганических соединений, а также новых типов функциональных материалов, таких как координационные полимеры, магнитоактивные материалы и нанокатализаторы. В этом контексте особый интерес представляют процессы, основанные на использовании высокореакционноспособных фосфорорганических интермедиатов, таких как фосфиноксид  $\text{H}_3\text{PO}$ .

Фосфиноксид  $\text{H}_3\text{PO}$  занимает промежуточное положение между восстановленной формой гидрида фосфора  $\text{PH}_3$  и фосфорноватистой кислотой  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Данное соединение обладает предельно низкой стабильностью и может быть охарактеризовано как одна из самых химически активных оксикислот фосфора, образование которой предполагалось ранее в различных промышленных процессах получения фосфорных соединений на основе элементного (белого) фосфора. Впервые эта молекула была обнаружена путем взаимодействия атомарного кислорода с  $\text{PH}_3$  в системе проточного разряда, оснащенной системой отбора проб для масс-спектрометрии, типа молекулярного луча [1].

Нами установлено, что труднонаблюдаемый и низкостабильный фосфиноксид  $\text{H}_3\text{PO}$  можно легко сгенерировать в растворе при помощи электрохимических методов [2]. Электрохимическое генерирование  $\text{H}_3\text{PO}$  было проведено в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной свинцовым катодом и растворимым цинковым анодом, при использовании белого фосфора  $\text{P}_4$ , расплавленного в слабокислом водно-этанольном растворе. Мониторинг реакции осуществляли при использовании метода ЯМР  $^{31}\text{P}$  [3]. Было установлено, что процесс электрохимического генерирования фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$  протекает через стадии катодного генерирования фосфина  $\text{PH}_3$  с его последующим анодным окислением до  $\text{H}_3\text{PO}$  на поверхности цинкового анода. Проведенные эксперименты при использовании бездиафрагменного электролизера, снабженного растворимыми металлическими анодами из Al, Cd, Co, Mg, Ni, Nb, Sn и Zn показали, что генерирование фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$  может быть также осуществлено при использовании алюминиевого и оловянного анодов, а оптимизация условий реакции позволила селективно сгенерировать фосфиноксид  $\text{H}_3\text{PO}$  при использовании алюминиевого анода [4].

Впервые экспериментально показано, что в электрохимических условиях, при генерировании фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$ , молекула белого фосфора может быть восстановлена путем переноса двух электронов с образованием дианиона  $\text{P}_4^{2-}$ , в котором сохраняется тетраэдрическая структура молекулы [5]. Из полученных экспериментальных данных следует, что анодно-генерируемые катионы металлов способны выступать в качестве электрофильных компонентов, системы, стабилизирующих анионы  $\text{P}_4^{2-}$ .

Впервые исследована реакционная способность свободного фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$  в реакциях с органическими субстратами (кетонами) [6]. Проведенные эксперименты показали, что электрохимическое генерирование фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$  в присутствии ацетона, метилэтилкетона, метил-*n*-пропилкетона и метил-*трет*-бутилкетона приводит к образованию фосфорорганических продуктов с P-C связями – первичным и вторичным  $\alpha$ -оксиалкилфосфиноксидам, образующимся в результате моно- и ди-присоединения кетонов по P-H связям молекулы фосфиноксида  $\text{H}_3\text{PO}$  [7].

Для модификации условий реакции применительно к использованию органических сред, нами была предпринята попытка стабилизации молекулы фосфиноксида в координационной сфере циклопентадиенильного комплекса рутения, образованного трифенилфосфиновыми лигандами



[CrRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] (Cr - циклопентадиенил-анион, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>). Присутствие трифенилфосфиновых лигандов позволяет использовать данный комплекс в органических растворителях и применительно к органическим субстратам, используемым для функционализации координированной молекулы H<sub>3</sub>PO. В ходе проведения данных работ найден новый полиморф комплекса [CrRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], отличающийся от известного аналога более плотной упаковкой в кристалле за счет параллельного расположения фенильных фрагментов двух трифенилфосфиновых лигандов [8].

Важным шагом на пути реализации настоящего проекта стало исследование реакционной способности фосфиноксида H<sub>3</sub>PO по отношению к никельорганическим сигма-комплексам. Было установлено, что добавление никельорганических комплексов типа [NiBr(Aryl)(bpy)], где Aryl - *орто*-замещенный фенил (2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил); bpy - 2,2'-бипиридил, к раствору, содержащему фосфиноксид, приводит к образованию продуктов с P-C связями – арилфосфонистым кислотам состава ArylP(O)(OH)H. В ходе проведения данных работ, с целью стабилизации и исследования свойств интермедиатов процесса, был синтезирован новый никельорганический сигма-комплекс [NiBr(Tchp)(bpy)], где Tchp - 2,4,6-трициклогексилфенил, содержащий объемные заместители в ароматическом фрагменте [9]. Использование модельных соединений (первичных фосфинов) позволило заключить, что никельорганические сигма-комплексы действительно способны реагировать по P-H связи фосфорорганических субстратов с образованием несимметричных вторичных фосфинов [10].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01122.

#### Публикации по гранту

- [1] Hamilton P.A., Murrells T.P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1985, 81, 1531, (doi: 10.1039/F29858101531).
- [2] Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W., Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 5370 (doi: 10.1002/anie.201100822).
- [3] Latypov Sh.K., Polyancev F.M., Yakhvarov D.G., Sinyashin O.G., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 6976, (doi: 10.1039/c5cp00240k).
- [4] Gorbachuk E.V., Khayarov Kh.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Mendeleev Commun., 2014, 24, 334, (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.005).
- [5] Яхваров Д.Г., Горбачук Е.В., Хаяров Х.Р., Морозов В.И., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Известия АН. Сер. хим., 2014, 11, 2423, (doi: 10.1007/s11172-014-0757-6).
- [6] Горбачук Е.В., Бадеева Е.К., Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Зиннатуллин Р.Г., Павлов П.О., Хаяров Х.Р., Яхваров Д.Г., Известия АН. Сер. хим., 2016, 5, 1289.
- [7] Gorbachuk E.V., Badeeva E.K., Katsyuba S.A., Pavlov P.O., Khayarov Kh.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2016, 191, 11-12, 1480, (doi: 10.1080/10426507.2016.1212047).
- [8] Gorbachuk E.V., Badeeva E.K., Zinnatullin R.G., Pavlov P.O., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Ziganshin M.A., Gerasimov A.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., J. Organomet. Chem., 2016, 805, 49 (doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.01.008).
- [9] Sakhapov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.Kh., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Khayarov K.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Mendeleev Commun., 2016, 2, 131, (doi: 10.1016/j.mencom.2016.03.016).
- [10] Gafurov Z.N., Musin L.I., Sakhapov I.F., Babaev V.M., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2016, 191, 11-12, 1475, (doi: 10.1080/10426507.2016.1212045).

## Комплексы редкоземельных металлов с амидинатными лигандами в катализе стереоспецифической полимеризации изопрена

*Толпыгин А.О., Трифонов А.А., Радькова Н.Ю., Радьков В.Ю., Линникова О.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Тропинина, 49, г. Нижний Новгород, 603137; эл. почта: toao2@yandex.ru

Полиизопрен является многотоннажным полимерным материалом и находит широкое применение для создания искусственных резин и композиций на их основе. К настоящему времени каталитические системы Циглера-Натта на основе галогенидов и карбоксилатов неодима, являющимися легкодоступными и недорогими, нашли применение в промышленности для получения изопреновых каучуков. Однако, их недостатком является широкое молекулярно-массовое распределение образующегося полимера и недостаточно высокая *цис*-1,4 тактичность (<98%). В этой связи, разработка каталитических систем, позволяющих проводить процесс полимеризации изопрена с высокой *цис*-1,4 селективностью, а также обеспечивающих высокую активность и степень контроля над молекулярно-массовым распределением полимера, является важной фундаментальной и прикладной задачей. Одним из возможных путей решения данной проблемы является рациональный подбор лигандного окружения атома редкоземельного металла в комплексе. Моноанионные полидентатные амидинатные лиганды ( $R_1N=C(R_2)NH(R_3)$ ), благодаря легкости модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования заместителей при атомах азота и углерода являются перспективным инструментом молекулярного дизайна металлокомплекса благодаря чему нашли широкое применение в координационной химии РЗЭ.

Нами был предложен ряд синтетических подходов, позволивших получать амидинатные лиганды 2-[ $Ph_2P=X$ ]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)=N(2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), отличающиеся как типом дополнительной донорной группы (X = O, S, NPh, N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)), способной координироваться на центральный атом металла в комплексе так и объемом заместителей при атоме азота (R = Me, *i*Pr) (схема 1).

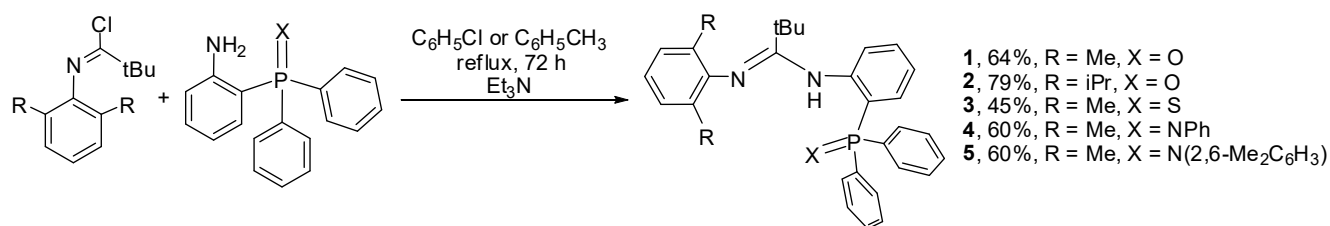
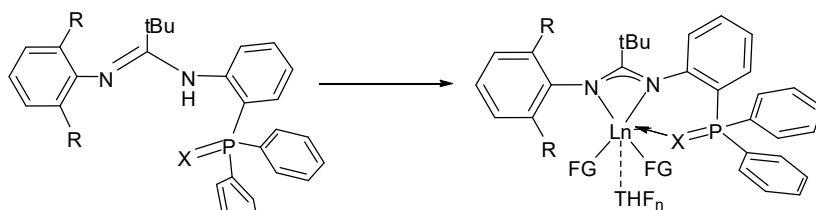


Схема 1

Полученные лигандные системы были успешно применены для синтеза бис(алкильных), бис(амидных) и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных металлов (схема 2). Строение комплексов **6-18** было установлено методами РСА, ЯМР и ИК спектроскопии. Методом ЯМР-спектроскопии изучена зависимость термической стабильности диалкильных комплексов **6-14** в растворе от типа донорной группы и стерического объема заместителей в амидинатных лигандах.

Было подробно исследовано влияние объема заместителей, дентатности, типа донорных группировок в амидинатных лигандах, величины ионных радиусов центральных атомов металла, а также “уходящей” группы в тройных каталитических системах типа ((LLnFG<sub>2</sub>)/(Al*i*Bu<sub>2</sub>H, Al*i*Bu<sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>; AlR<sub>3</sub>/Ln = 1:10, 1:1)/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]), где FG = -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, -N(TMS)<sub>2</sub>, -AlMe<sub>4</sub> на каталитическую активность, стереоселективность процесса полимеризации и молекулярно – массовые характеристики полученного с их использованием полиизопрена.



+ Ln(FG)<sub>3</sub>(THF)<sub>y</sub>

FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y = 2  
N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y = 0  
AlMe<sub>4</sub>, y = 0

- 6, 50%, Ln = Y, R = Me, X = O, n = 1, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
7, 70%, Ln = Er, R = Me, X = O, n = 1, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
8, 75%, Ln = Lu, R = Me, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
9, 45%, Ln = Y, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
10, 62%, Ln = Er, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
11, 56%, Ln = Lu, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
12, 65%, Ln = Y, R = Me, X = NPh, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
13, 60%, Ln = Lu, R = Me, X = NPh, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
14, 60%, Ln = Lu, R = Me, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
15, 60%, Ln = Y, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
16, 61%, Ln = Nd, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
17, 60%, Ln = La, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
18, 55%, Ln = Nd, R = Me, X = O, n = 0, FG = AlMe<sub>4</sub>

## Схема 2

Установлено, что каталитические системы на основе бис(алкильных) комплексов **6-14** обладают высокой активностью в полимеризации изопрена и способны обеспечивать количественную конверсию до 10000 эквивалентов мономера за время до 2 часов. При этом, полученные образцы полиизопрена характеризуются высокими значениями молекулярных масс, низкими индексами полидисперсности и очень высоким (до 98.5%) содержанием *цис*-1,4 звеньев. Бис(амидные) производные **15-17** демонстрируют несколько меньшую в сравнении с бис(алкилами) **6-14** активность и *цис*-1,4 селективность, однако каталитические системы на их основе (**15-17**/Al*i*Bu<sub>2</sub>H/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])) позволяют получать полиизопрен с очень узкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.12$ ).

Более того, на примере бис(алкильных) комплексов **6-14** нами была продемонстрирована возможность изменения региоселективности процесса полимеризации изопрена на трехкомпонентных каталитических системах ((LLnR<sub>2</sub>)/AlR<sub>3</sub>/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])) с *цис*-1,4 на *транс*-1,4 путем варьирования типов донорных группировок в амидинатном лиганде.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00742.

Публикации по гранту

- [1] Tolpygin A.O., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Aleksanyan D.V., Cui D., Trifonov A.A.. Dalton Trans, 2015, 44, 16465 (DOI: 10.1039/c5dt02570b)  
[2] Tolpygin A.O., Linnikova O.A., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.. RSC Adv., 2016, 6, 17913 (DOI: 10.1039/c5ra27960g)  
[3] Rad'kova N.Yu., Tolpygin A.O., Rad'kov V.Yu., Khamaletdinova N.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.. Dalton Trans, 2016, в печати.

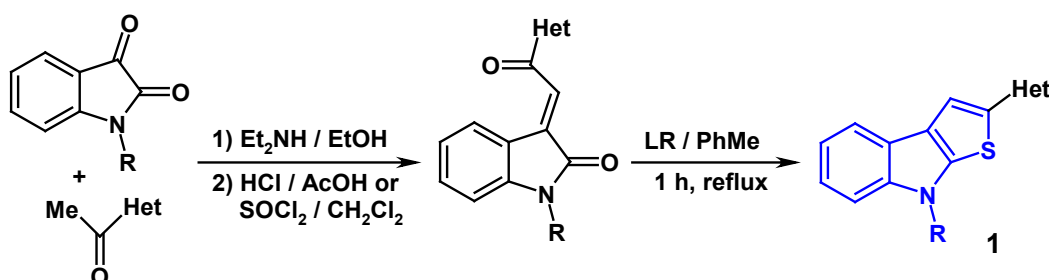
## Синтез новых фото- и электроактивных материалов на основе донорных и акцепторных гетероциклов

*Русинов Г.Л., Иргашев Р.А., Вербицкий Е.В., Толщина С.Г.*

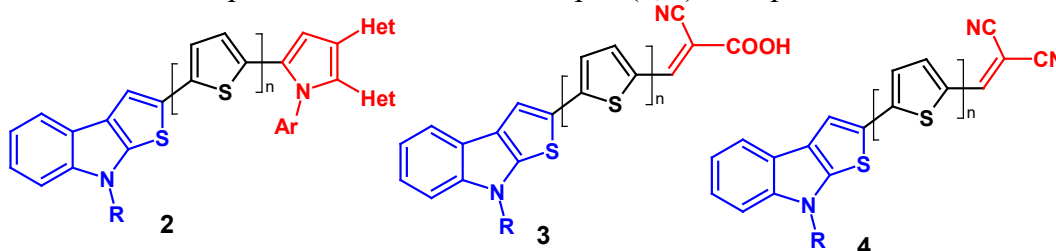
Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской 22 / Академическая 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: rusinov@ios.uran.ru

В рамках настоящего проекта был осуществлен синтез новых молекулярных структур, включающих фрагменты донорных и акцепторных гетероциклических систем, перспективных для создания эффективных материалов органической электроники, фотовольтаики и сенсорных элементов.

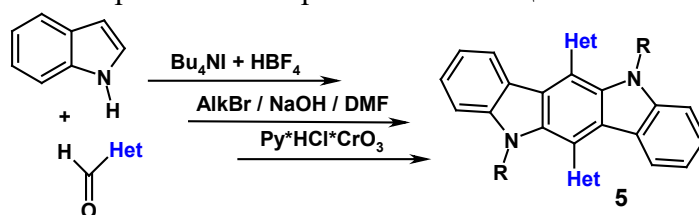
Предложен простой и удобный метод синтеза 2-(гетеро)арилтиено[2,3-*b*]индолов (**1**) из легкодоступного сырья: 2-алкилизатинов и аренов или гетероаренов, содержащих ацетильную группу:



Из полученных таким образом 2-(тиен-2-ил)тиено[2,3-*b*]индолов был синтезирован целый ряд новых пуш-пульных систем (**2-4**), обладающих фотолуминесцентными свойствами (**2**), а также перспективных в качестве красителей-сенсбилизаторов (**3, 4**) для органических солнечных батарей.

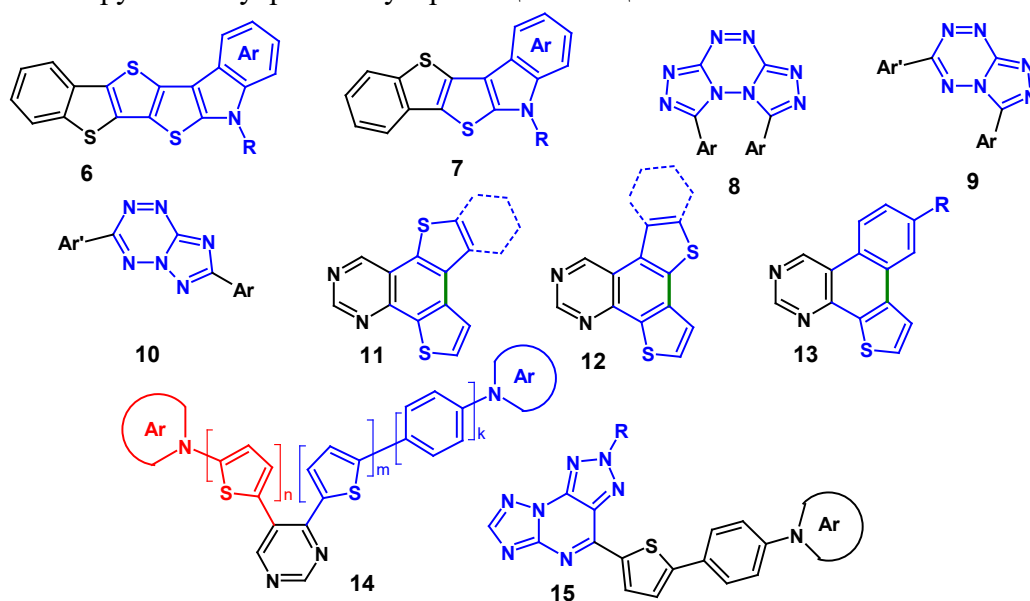


5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолы являются важным классом *N*-гетероаценов "лестничного типа", представители которого имеют различные приложения в области органической электроники. Разработан удобный метод получения 6,12-ди(гет)арил-замещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов (**5**) из простых и доступных реагентов); полученные вещества самостоятельно представляют интерес в качестве материалов, обладающие *p*-типом проводимости и электролюминесценцией, а также перспективны как билдинг-блоки, содержащие остовов индоло[3,2-*b*]карбазола, для последующего дизайна и синтеза фото- и электроактивных органических веществ:



Также разработаны удобные методы синтеза несимметричных гетероаценов, имеющих в своей архитектуре фрагменты тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]пиррола (**6**) и тиено[2,3-*b*]индолы (**7**), новых [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразинов (**8**), [1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразинов (**9**) и бис[1,2,4]триазоло[4,3-*b*:3,4-*f*][1,2,4,5]тетразинов (**10**), содержащие в азольной части донорные фрагменты. Предложены новые способы получения дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиназолины (**11**),

дитиено[3,2-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов (**12**) и бензо[*f*]тиено[3,2-*h*]хиназолинов (**13**) с использованием палладий-катализируемой внутримолекулярной циклизации.



Проведено исследование фотофизических и электрохимических свойств полученных соединений. Наиболее перспективные соединения из ряда гетероаценов (**1-15**) переданы на изучение дырочной и электронной проводимости.

По результатам флуоресцентное титрования установлено, что производные 4-(гет)арил- и 4,5-ди(гет)арилпиримидинов (**14**) и их азолоаналогов (**15**) могут быть использованы в качестве сенсорных элементов на нитроароматические соединения.

Проведено изучение полученных гетероциклических систем в качестве красителей-сенситизаторов для солнечных батарей.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10435.

Публикации по гранту

[1] Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Shafikov M.Z., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 15, 4093. (doi: 10.1007/s00216-016-9501-4).

[2] Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., ARKIVOC, 2016, iii, 360. (doi: 10.3998/ark.5550190.p009.470).

[3] Verbitskiy E.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., ARKIVOC, 2016, iv, 204. (doi: 10.3998/ark.5550190.p009.623).

[4] Verbitskiy E.V., Gorbunov E.B., Baranova A.A., Lugovik K.I., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Kim G.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Tetrahedron, 2016, 72, 4954. (doi: 10.1016/j.tet.2016.06.071).

[5] Irgashev R.A., Karmatsky A.A., Kim G.A., Sadovnikov A.A., Emets V.V., Grinberg V.A., Ivanov V.K., Kozyukhin S.A., Rusinov G.L., Charushin V.N., Journal of Energy Chemistry, 2016, in print.

[6] Dmitriev A.V., Yusupov A.R., Irgashev R.A., Kazin N.A., Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Rusinov G.L., Vannikov A.V., Charushin V.N., Mendeleev Communication, 2016, in print.

## Комплексное исследование фукозилированных хондроитинсульфатов из морских огурцов

*Устюжанина Н.Е., Билан М.И., Винницкий Д.З., Гербст А.Г., Бородина Е.Ю.,*

Фомицкая П.А., Дмитренко А.С., Шашков А.С., Усов А.И., Нифантьев Н.Э.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: [ustnad@gmail.com](mailto:ustnad@gmail.com)

Полисахариды гликозаминогликаны из млекопитающих, такие как гепарин и его производные, нашли широкое применение в медицинской практике. Однако побочные эффекты этих медикаментов, такие как гепарин-индуцированная тромбоцитопения и кровотечения, делают исключительно актуальным поиск антикоагулянтов новых типов, свободных от указанных недостатков. Недавно появились сведения о новом классе гликозаминогликанов - фукозилированных хондроитинсульфатах (ФХС), выделяемых из иглокожих. В отличие от полисахаридов, продуцируемых позвоночными, ФХС содержат боковые фукозные заместители в основной цепи. Детальная структурная характеристика этих полисахаридов затруднена вследствие сложности их строения и малой доступности. Общим структурным элементом для этих биополимеров является основная цепь, построенная из чередующихся остатков N-ацетил-D-галактозамина и D-глюкуроновой кислоты, в то время как положение сульфатных групп и фукозных разветвлений является видоспецифичной характеристикой. Величина биологического эффекта определяется именно тонкими деталями структуры полимера.

В ходе данного проекта было впервые проведено широкое систематическое исследование ФХС из 9 видов морских огурцов, которое включало (I) выделение и очистку полисахаридов из природных источников, (II) детальную структурную характеристику полученных полимеров (см. примеры на Рисунке 1), (III) синтез и конформационный анализ олигосахаридов, родственных ФХС, (IV) исследование биологической активности полученных поли- и олигосахаридов.



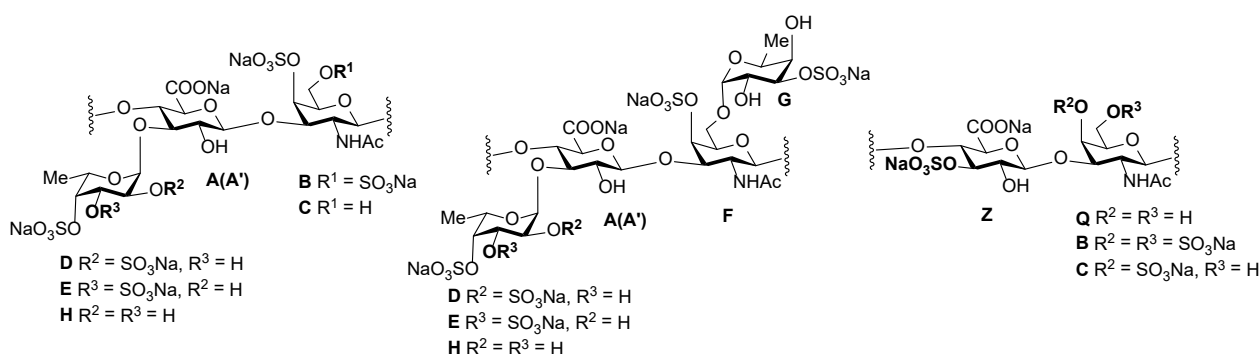
*Apostichopus japonicus*



*Actinopyga mauritiana*



*Cucumaria japonica*



**Рис. 1.** Фрагменты фукозилированных хондроитинсульфатов из морских огурцов видов *A. japonicus*, *A. mauritiana*, *C. japonica*, строение которых впервые установлено авторами проекта.

В результате была получена представительная серия ФХС, различающихся содержанием и положением фукозных заместителей и сульфатных групп. В ходе исследования были обнаружены

не известные ранее структурные элементы ФХС: фукозные ответвления при О-6 N-ацетил-галактозамина [1] и 3-О-сульфатированная глюкуроновая кислота [2, 3]. Полученные данные существенно расширяют представление о структуре природных ФХС, что важно для понимания строения их биологически активных фрагментов - фармакофоров, и последующего создания соответствующих новых типов лекарственных соединений.

Впервые проведён стереонаправленный синтез олигосахаридов, структурно родственных исследованным ФХС (см. пример [4]). Важно отметить, что данные ЯМР-спектров синтетических олигосахаридов были использованы для расшифровки спектров природных биополимеров. С использованием оригинальных методик авторов проекта были выполнены экспериментальный и теоретический конформационный анализ синтезированных олигосахаридов (см. пример [5]). Полученные данные были использованы в компьютерных расчетах взаимодействия ФХС с белками, участвующими в процессах коагуляции крови и тромбообразования [6].

В экспериментах *in vitro* была оценена способность полученных нами природных ФХС и родственных синтетических олигосахаридов блокировать агрегацию тромбоцитов и замедлять скорость формирования фибринового сгустка. Было показано, что интегральный антикоагулянтный эффект ФХС, отмеченный в тесте АЧТВ, превышает действие низкомолекулярного гепарина (эноксапарина), а в экспериментах с очищенными белками (факторами IIa и Xa) ФХС, наоборот, были менее активны, чем НМГ. Это свидетельствует о том, что антикоагулянтное действие ФХС определяется не только их влиянием на тромбин и фактор Xa, но и также влиянием на фактор Виллебранда, которое наблюдали в экспериментах с тромбоцитами. Такой механизм действия, отличающий ФХС от гепариноидов, отмечен впервые. В результате, полученная уникальная библиотека поли- и олигосахаридов создает основу для разработки востребованных фармацевтических препаратов новых типов для лечения и профилактики социально значимых заболеваний, таких как тромбозы и тромбоэмболии, которые опасны вследствие риска развития инфаркта или инсульта.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01325.**

#### Публикации по гранту

- [1] Ustyuzhanina N.E., Bilan M.I., Dmitrenok A.S., Shashkov A.S., Kusaykin M.I., Stonik V.A., Nifantiev N.E., Usov A.I. Structure and biological activity of the fucosylated chondroitin sulfate from the sea cucumber *Cucumaria japonica*. *Glycobiology*, 2016, 26, 449 (doi: 10.1093/glycob/cwv119).
- [2] Ustyuzhanina N.E., Bilan M.I., Dmitrenok A.S., Tsvetkova E.A., Shashkov A.S., Stonik V.A., Nifantiev N.E., Usov A.I. Structural characterization of fucosylated chondroitin sulfates from sea cucumbers *Apostichopus japonicus* and *Actinopyga mauritiana*. *Carbohydr. Polym.*, 2016, 153, 399 (doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.076).
- [3] Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Bilan M.I., Shashkov A.S., Gerbst A.G., Usov A.I., Nifantiev N.E. Variations of pH as an additional tool in the analysis of crowded NMR spectra of fucosylated chondroitin sulfates. *Carbohydr. Res.*, 2016, 423, 82 (doi: 10.1016/j.carres.2016.01.013).
- [4] Ustyuzhanina N.E., Fomitskaya P.A., Gerbst A.G., Dmitrenok A.S., Nifantiev N.E. Synthesis of the oligosaccharides related to branching sites of fucosylated chondroitin sulfates from sea cucumbers. *Marine Drugs*, 2015, 13, 770 (doi: 10.3390/md13020770).
- [5] Gerbst A.G., Dmitrenok A.S., N.E. Ustyuzhanina, Nifantiev N.E. Conformational analysis of the oligosaccharides related to side chains of holothurian fucosylated chondroitin sulfates. *Marine Drugs*, 2015, 13, 936 (doi: 10.3390/md13020936).
- [6] Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Nifantiev N.E. Computational study of the possible ternary complex formation between thrombin, antithrombin and fucosylated chondroitin sulfates. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 420 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.006).

## Зависимость временных характеристик воспламенения нанопорошков железа на воздухе от времени пассивации

*Алымов М.И.<sup>1</sup>, Рубцов Н.М.<sup>1</sup>, Сеплярский Б.С.<sup>1</sup>, Зеленский В.А.<sup>2,1</sup>, Анкудинов А.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), e-mail: alymov@ism.ac.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ)

Металлические нанопорошки пиррофорны, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом. Для того чтобы обеспечить безопасность процесса дальнейшей переработки нанопорошков в изделия, их пассивируют. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности частиц, которая препятствует самовозгоранию при извлечении порошков металлов из реакторов. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований зависимости временных характеристик воспламенения нанопорошков железа от времени пассивации после синтеза [1].

Для экспериментальных исследований воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим способом, который заключается в получении маловодных гидроксидов и их последующей термообработке в водороде. Основными этапами получения нанопорошков железа являются стадии осаждения гидроксидов железа, их сушка, восстановление и пассивация.

После осаждения гидроксида железа его промывали в воронке Бюхнера до pH=7 и сушили на воздухе до пыления. Далее гидроксид железа восстанавливали в токе водорода в трубчатой печи сопротивления при температуре 400 °С. Навеску порошка засыпали тонким слоем высотой 0.8-1 мм в кварцевую лодочку, которую помещали в газоплотный кварцевый реактор и отжигали в печи. Реактор с порошком выдерживали в печи в течение 1 ч при температуре 400°С в токе водорода, затем извлекали из печи и охлаждали до 20°С в токе аргона. Для пассивации полученного порошка, которую проводили в том же реакторе, в поток аргона добавляли 3% воздуха. Время пассивации варьировали от 0 до 60 минут.

Затем из реактора извлекали кварцевую лодочку с порошком, которую устанавливали на предметный столик для проведения скоростной фотосъемки.

Воспламенение порошков изучали методом скоростной киносъемки с использованием цветной скоростной камеры Casio Exilim F1 PRO (300-1200 кадров в секунду). Начальная температура 0°С неактивированного порошка была выбрана с целью увеличения времени образования первичных очагов и уменьшения скорости распространения волн реакции. При температуре 20°С зафиксировать первичные очаги реакции не удавалось, т.к. они возникали в процессе извлечения лодочки из реактора.

Видеосъемка показала, что при контакте с атмосферным воздухом на поверхности порошка возникают очаги реакции, причем количество этих очагов заметно меньше для пассивированного порошка. Затем из первичных очагов распространяются волны реакции. Это означает, что длительность пассивации оказывает влияние на количество первичных очагов и время их возникновения: чем в большей степени пассивирован порошок, тем меньшее количество первичных очагов наблюдается при контакте порошка с атмосферным воздухом. Отметим, что наличие первичных очагов реакции свидетельствует о различной химической активности различных участков поверхности как неактивированного, так и пассивированного нанопорошка. Из Рис.1 видно, что для слоя порошка толщиной 1 мм при длительности пассивации свыше 5 минут первичные очаги реакции не возникают и поверхность засыпки не изменяет свой цвет на воздухе.



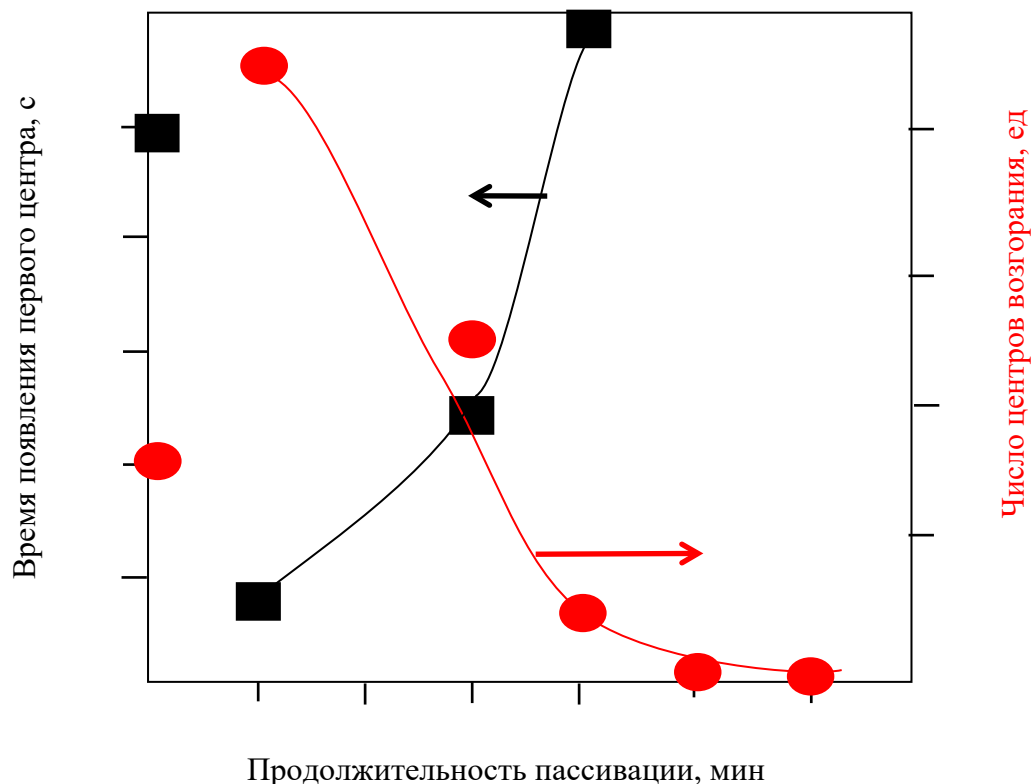


Рис. 1. Зависимости времени появления первого очага реакции (квадраты) и количества первичных очагов (точки) от длительности пассивации при начальной температуре нанопорошка 20 °С (площадь слоя 19 см x 3 см, толщина слоя нанопорошка равна 1 мм). Точка, соответствующая нулевому времени пассивации, получена при начальной температуре нанопорошка 0 °С.

Обнаруженные волны реакции на поверхности нанопорошка в темноте не заметны, что свидетельствует о протекании реакции при сравнительно низкой температуре. На то, что реакция протекает в тонком поверхностном слое нанопорошка, то есть в квазидвухмерном режиме, указывает тот факт, что порошок, находящийся в объёме засыпки, остается горючим. Действительно, если тонким керамическим шпателем извлечь этот порошок из-под прореагировавшего поверхностного слоя и распылить на воздухе, то порошок будет интенсивно гореть с ярким свечением.

Следует отметить, что пассивация порошка железа в течение более 5 мин приводит к исчезновению поверхностного двухмерного режима горения. Порошок, извлекаемый керамическим шпателем из-под поверхностного слоя, на воздухе, также не воспламеняется. Однако, если воспламенить этот порошок внешним источником, то порошок интенсивно горит. Рентгеновский анализ показал, что нанопорошки, полученные при времени пассивации больше 6 мин в потоке аргона, содержащего 3% воздуха, состоят только из железа.

**Благодарность «Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект № 16-13-00013)»**

Публикации по гранту

[1] Alymov M.I., Rubtsov N.M., Septyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B., Mendeleev Commun., 2016, 26, 452, (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.030).

## Методы направленного поиска и моделирования функциональных пористых материалов различной размерности

*Александров Е.В., Голов А.А., Гольцев А.В., Золотарев П.Н., Блатов В.А.*

Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия.  
aleksandrov\_ev1@mail.ru

Перспективность микропористых металл-органических соединений (МОС) и цеолито-подобных веществ для практического применения в качестве сорбентов, катализаторов и сенсоров обуславливает необходимость развития методов дизайна материалов на их основе, а также компьютерных систем, позволяющих предсказывать состав и свойства новых структур. Для этого широко используются геометрико-топологические методы моделирования свободного пространства пористых материалов и квантово-химические методы моделирования адсорбции. В данной работе мы предлагаем новый гибридный подход, основанный на поиске корреляций «состав-структура-свойство» средствами как геометрико-топологических, так и квантово-химических методов. В рамках данного подхода производится анализ структурных данных, расчет структурных дескрипторов, описывающих свойства свободного пространства, квантово-химическое моделирование взаимодействий адсорбент-адсорбат и поиск корреляций между всеми независимо рассчитанными параметрами. На основе выявленных корреляций становится возможным предсказание как возможности дизайна новых материалов, так и их свойств. Особую роль в этом играет разработка новых комбинированных дескрипторов, основанных на использовании результатов геометрико-топологических и квантово-химических расчетов.

В данной работе топологическими методами классифицированы и систематизированы мотивы связывания строительных единиц в 350 000 молекулярных, 22 000 каркасных, 19 000 слоистых и 30 000 цепочечных комплексах, кристаллоструктурная информация (параметры ячейки и координаты атомов) по которым представлена в Кембриджском банке структурных данных. Методами построения кольцевых сеток охарактеризована топология переплетения 1319 слоистых и 3271 каркасных координационных полимеров.

Произведена топологическая систематика около 300 000 каркасов гипотетических цеолитов. С использованием тайлинговой модели описания геометрии и топологии полостей, разбиения кристаллического пространства на полиэдры Вороного и теории конвергентной самосборки, выявлены предпочтительные для дизайна цеолитов топологические мотивы и соответствующие органические структурно-направляющие агенты.

Предложен новый метод описания строения пористых металл-органических соединений со стержневым строением строительных блоков, который позволяет выявить закономерности формирования таких структур.<sup>1</sup> С помощью него выявлены кристаллохимические закономерности формирования 4 000 стержне-содержащих каркасных и 30 000 цепочечных координационных полимеров.

С помощью ранее разработанного нами метода разбиения структуры на минимальные полости среди 30000 структур цепочечных координационных полимеров найдены и охарактеризованы 35 пористых соединений, содержащих потенциально отделимые от объемного материала металл-органические нанотрубки. Проанализированы основные и предложены новые концепции и методы дизайна таких материалов.

Проведено квантово-химическое моделирование 20 «дышащих» стержне-содержащих металл-карбоксилатных каркасов под механической нагрузкой для предсказания поведения этих структур при адсорбции газов под высоким давлением. Для ускорения последующих расчетов механических свойств данного класса соединений и адсорбции на них подобрано универсальное силовое поле. Для объективного и точного поиска точек связывания молекул гостей на поверхности сорбента предложен и опробован новый метод, основанный на моделировании адсорбции молекул

внутри искусственно изолированных топологически различных минимальных полостей (тайлов) с помощью программных пакетов Naussian09 и PIXEL.

В результате получены необходимые данные для последующего поиска корреляций между разработанными дескрипторами и формирования базы знаний по структуре и свойствам пористых веществ и материалов.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10158)**

## **Публикации по гранту**

V. A. Blatov A method for topological analysis of rod packings. *Struct. Chem.*, 2016, DOI: 10.1007/s11224-016-0774-1

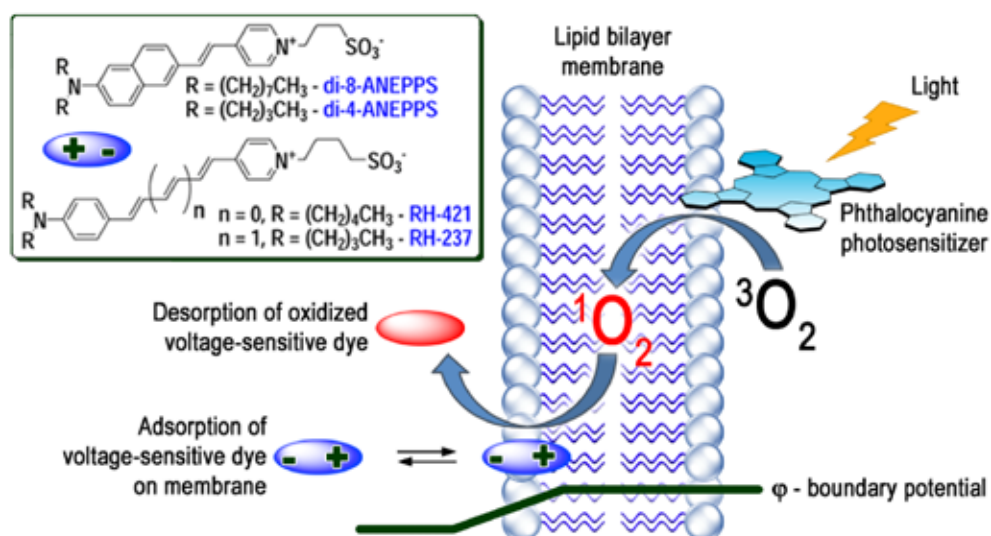
## Гибридные структуры на основе бислойных липидных мембран, тетрапиррольных соединений и наночастиц диоксида церия

Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Соколов В.С.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект 31-4, г. Москва, 119071; <sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: yulia@igic.ras.ru

Разработка новых типов фотосенсибилизаторов и детальное изучение механизмов их действия является одной из актуальнейших областей исследования химиков, физиков и биологов в связи с решением целого ряда медицинских и экологических задач, таких как ранняя диагностика и терапия кожных онкологических заболеваний, в том числе стоматологических, заболеваний внутренних органов, а также для создания новых типов бактерицидных материалов как альтернатива антибиотикам. Исследование поведения фотосенсибилизаторов в растворах, механизмы фотодинамических реакций на клеточном уровне, механизмы клеточного разрушения, несомненно, являются основополагающей стадией предклинических испытаний и поэтому высоко значимы для решения проблемы разработки эффективных фотосенсибилизаторов, их испытаний на живых клетках и дальнейшего внедрения в клиническую практику.

В рамках настоящего проекта разрабатывается новый подход к созданию эффективных фотосенсибилизаторов, на основе тетрапиррольных соединений, способных к связыванию с бислойными липидными мембранами и наночастицами диоксида церия для дальнейшего управления их фотодинамической активностью. В первую очередь найдены подходы к направленному получению новых фотосенсибилизаторов на основе фталоцианинов и порфиринов, способных к связыванию с липидными мембранами [1-3]. С использованием разработанного авторами проекта оригинального метода измерения разности граничных потенциалов бислойных липидных мембран (Рис. 1) изучены первичные механизмы фотодинамических реакций на их поверхности и показано влияние физических параметров мембраны и природы фотосенсибилизатора на эффективность этих реакций [4].



**Рис. 1.** Схематическое представление процессов, протекающих на поверхности бислойной липидной мембраны при сорбции фотосенсибилизатора и метод их контроля.

Еще одним направлением исследований является поиск возможности управления фотодинамическими характеристиками фотосенсибилизатора (в том числе селективностью фотодинамического воздействия) при создании гибридных органо-неорганических материалов на основе тетрапиррольных соединений и диоксида церия. Значительный интерес, проявляемый

в последние годы к изучению диоксида церия, обусловлен тем фактом, что при переходе в нанокристаллическое состояние данное соединение значительно изменяет свои физико-химические свойства. Ярко выраженное влияние размерного фактора на физико-химические свойства нанодисперсного диоксида церия обуславливает уникальную биологическую активность этого материала [5,6]. В данном проекте изучены особенности протекания фотохимических процессов с участием тетрапиррольных соединений в присутствии нанодисперсного диоксида церия, а именно выявлено влияние нанокристаллического  $\text{CeO}_2$  на процессы генерации синглетного кислорода в различных средах (диметилсульфоксид и вода), а также на модельных биологических объектах (бислойных липидных мембранах). Показано, что нанокристаллический диоксид церия замедляет процессы аутофотодеструкции фталоцианинов, а водные золи диоксида церия в свою очередь существенно влияют на процессы разрушения ловушки синглетного кислорода на поверхности бислойных липидных мембран: в слабокислой среде ускоряют ее разрушение, а в слабощелочной, наоборот, замедляют.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01373.

Публикации по гранту

- [1] Safonova E.A., Martynov A.G., Zolotarevskii V.I., Nefedov S.E., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Dalton Trans., 2015, 2015, 44, 1366–1378 (doi: 10.1039/c4dt02759k).
- [2] Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Inorg. Chem., 2016, 55, 2450–2459. (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02831).
- [3] Meshkov I.N., Bulach V., Gorbunova Yu.G., Kyritsakas N., Grigoriev M.S., Tsivadze A.Yu. and Hosseini M.W. Inorg. Chem., 2016, 55, 10774–10782 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01989).
- [4] Sokolov V.S., Gavrilchik A.N., Saburova A., Meshkov I.N., Pohl P., Gorbunova Yu.G., J.Photochem. Photobiol. B, 2016, v. 161, p. 162–169 (doi: 10.1021/acs.organomet.5b00210).
- [5] Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Spivak N.Ya., and Ivanov V.K., Rus. J. of Inorg. Chem., 2014, 59, 1556–1575 (doi: 10.1134/S003602361413004X).
- [6] Zholobak N.M., Shcherbakov A.B., Vitukova E.O., Ivanov V.K. et al., RSC Adv., 2014, 4, 51703–51710 (doi: 10.1039/c4ra08292c).

## Предсказание кристаллических структур и дизайн новых материалов

---

Оганов А.Р.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Сколковский Институт Науки и Технологий, Россия

<sup>2</sup> Университет Штата Нью Йорк, Стони Брук, США

<sup>3</sup> Московский Физико-Технический Институт, Россия

e-mail: a.oganov@skoltech.ru

До недавнего времени задача компьютерного предсказания материалов с нужными свойствами считалась нерешаемой. К счастью, ряд методов, позволяющих предсказать структуру материалов, а также методов, позволяющих по структуре предсказать свойства, приблизил нас к решению этой задачи. Я расскажу о двух наиболее популярных методах – (1) эволюционном методе USPEX (<http://uspex-team.org>) и (2) методах data mining. Будет рассказано об открытии неожиданных новых химических соединений, теоретических исследованиях наноматериалов, поиске сверхтвердых материалов, термоэлектриков, и о новом нами разработанном методе – Менделеевском поиске – который решает центральную задачу теоретического материаловедения, предсказание материала с наилучшими из возможных свойствами для заданного приложения.

**Работа выполнена при частичной поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-10459)**

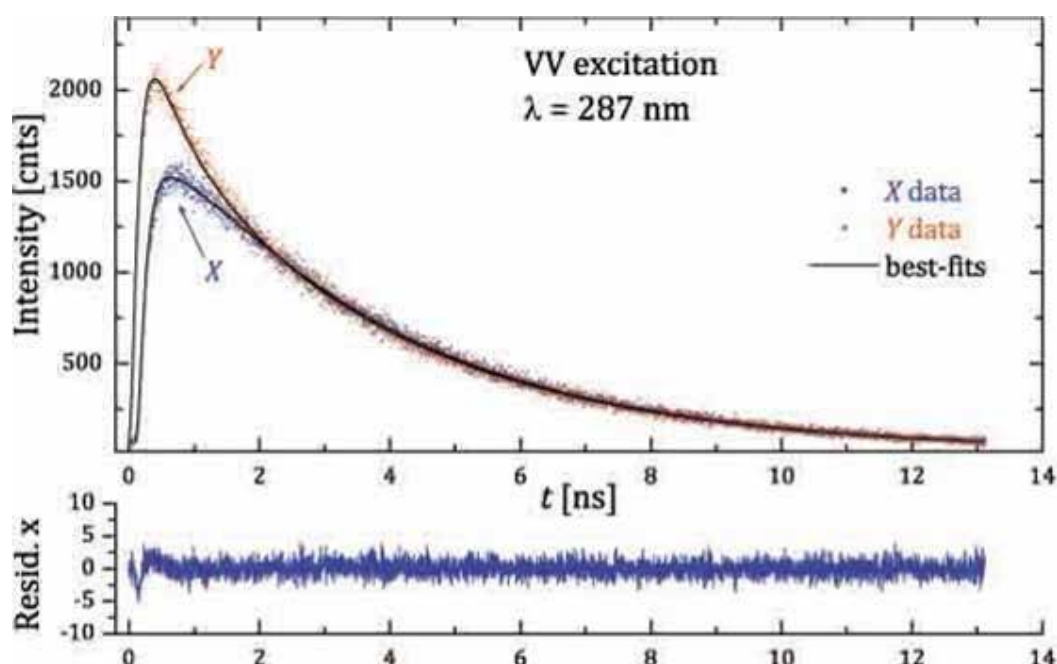
## Исследования динамики возбужденных состояний важных для биологии молекул при импульсном лазерном облучении

*Васютинский О.С., Гаджиев И.М., Глазов А.Л., Семенова И.В., Смолин А.Г., Штернин П.С.*

ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Политехническая 26, г.Санкт Петербург, 194021; эл. почта: osv@pms.ioffe.ru

В рамках настоящего проекта новейшие лазерные технологии были применены для детектирования и визуализации динамики молекулярных зондов и синглетного кислорода в растворах и биологических объектах с высоким пространственным и сверхвысоким временным разрешением.

Для исследования молекулярных зондов в растворах и в составе белков был разработан и применен новый метод двухцветной двухфотонной (2С2Р) флуоресцентной спектроскопии при облучении исследуемых молекул поляризованным излучением импульсного фемтосекундного лазера и детектированием поляризации излучения флуоресценции [1,4,6,10]. Для достижения повышенной временной разрешающей способности детектирования вплоть до десятков-сотен пикосекунд были использованы сверхбыстродействующие полупроводниковых фотоприемники. В качестве молекулярных зондов были исследованы важные для биологии молекулы индола, триптофанов, NADH (никотинамид аденин динуклеотид) в растворах и в составе белков. Субдифракционное пространственное разрешение вплоть до долей микрона было обеспечено применением нелинейного двухфотонного поглощения. Анализ полученных экспериментальных результатов осуществлялся на основе развитой авторами проекта квантово-механической теории и квантово-химических расчетов структуры молекул-зондов.



**Рис. 1.** Типичный сигнал затухания флуоресценции молекул индола в растворе пропилен гликоля после 2С2Р возбуждения импульсом фемтосекундного лазера. Две кривые на верхнем рисунке соответствуют поляризации излучения флуоресценции вдоль осей X и Y. Точки - экспериментальные данные, а сплошные кривые - результаты теории.

Для генерации синглетного кислорода в биологических средах использовались фотосенсибилизаторы, которые возбуждались излучением полупроводникового лазера [2,3,7-9]. Анализ спектров и затухания сигналов фосфоресценции молекул фотосенсибилизатора и

синглетного кислорода в ИК области спектра осуществлялся с помощью уникального охлаждаемого фотоумножителя в режиме счета фотонов с использованием техники время-корреляционной спектроскопии.

В результате проведенных исследований в рамках проекта была разработана новая методика люминесцентной поляризационной регистрации молекулярных зондов и молекул синглетного кислорода, которая открывает возможности анализа динамики радиационных и безызлучательных каналов дезактивации этих молекул с рекордно высоким пространственным и временным разрешением. Разработанные методы позволили получать недоступную ранее информацию о фотодинамике поглощения лазерного излучения зондами и об эволюции их возбужденных состояний, а также о динамике процессов генерации и дезактивации синглетного кислорода в биологических средах. На следующих этапах исследования полученные результаты будут использованы для фундаментальных исследований процессов в белках, а также эволюции молекул кислорода в клетках и организме человека.

Практическими применениями полученных результатов могут явиться разработка новых методов ранней диагностики социально значимых заболеваний и усовершенствование методов фотодинамической терапии для лечения онкологических заболеваний.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00266.**

Публикации по гранту

- [1] Herbrich S., Gericke K.-H., Smolin A. G., Vasyutinskii O. S., J. Phys. Chem. A., 2014, 118, 5248 (doi: dx.doi.org/10.1021/jp505251c).
- [2] Глазов А.Л., Васютинский О.С., Письма в ЖТФ, 2014, 40, 86, (DOI: 10.1134/S1063785014120244).
- [3] Akopyan M. E., Batur V. V., Lukashov S. S., Mikheev L. D., Poretsky S. A., Pravilov A. M., Vasyutinskii O.S., J. Phys. B, 2015, 48, 025102 (doi:10.1088/0953-4075/48/2/025102).
- [4] Batur V.V., Lukashov S.S., Mikheev L.D., Poretsky S.A., Pravilov A.M., Vasyutinskii O.S., Chem. Phys. Lett., 2015, 638, 244 (doi: dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.08.047).
- [5] Broderick B. M., Chernyak V. Y., Smolin A. G., Vasyutinskii O. S., Suits A. G., Chem. Phys. Lett., 2015, 635, 350 (doi: dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.021).
- [6] Herbrich S., Al-Hadhuri T., Gericke K.-H., Shternin P. S., Smolin A. G., Vasyutinskii O. S., J. Chem. Phys. 2015, 142, 024310 (doi: 10.1063/1.4905140).
- [7] Beltukova D.M., Semenova I.V., Smolin A.G., Vasyutinskii O.S., Chemical Physics Letters, 2016, 662, 127 (doi: dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.035)
- [8] Ильина А. Д., Глазов А. Л., Семенова И. В., Васютинский О. С., Оптика и спектроскопия, 2016, 120, 41 (DOI: 10.7868/S0030403416060088).
- [9] Belik V.P., Gadzhiev I.M., Semenova I.V., Vasyutinskii O.S., Spectrochimica Acta Part A, 2016, в печати.
- [10] Corrales M. E., Shternin P.S., Rubio-Lago L., de Nalda R., Vasyutinskii O.S., Banares L., J. Phys. Chem. Lett., 2016, в печати.



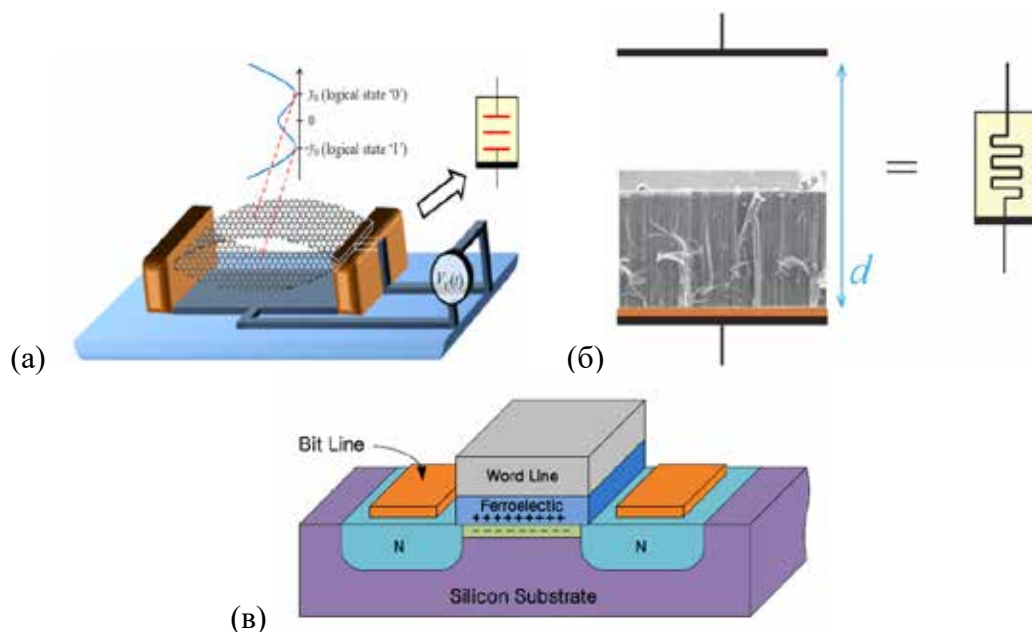
## Реализация вычислительной памяти на основе наноструктур

*Першин Ю. В.*

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
 University of South Carolina, SC 29208 Columbia, USA  
 эл. почта: pershin@niic.nsc.ru

В настоящее время большое внимание уделяется изучению нетрадиционных вычислительных архитектур, в которых ячейки памяти используются как для хранения, так и для обработки информации. Предполагается, что такой подход позволит преодолеть «узкое место архитектуры фон Неймана» современных компьютеров и, таким образом, существенно повысить производительность вычислительных систем. Кроме того, ячейки вычислительной памяти могут быть использованы для реализации искусственных нейронных сетей, а значит и процессов, схожих с процессами, протекающими в мозге.

Одним из направлений данного проекта является разработка ячеек вычислительной памяти ёмкостного типа на основе напряженных графеновых мембран (Рис. 1 (а)). Основная идея здесь заключается в использовании сжатой упругой мембраны как пластины плоского конденсатора, который фактически обладает свойствами мемконденсатора (конденсатора с памятью). Главное направление теоретических исследований связано с моделированием переключения состояния напряженной мембраны внешним полем [1]. Разработаны методики создания мембран на основе тонких графеновых пленок и оксида графена для использования в мемконденсаторах. Продемонстрирована возможность изменения направления выгибания мембран электрическим полем.



**Рис. 1.** Примеры ячеек вычислительной памяти, исследуемых в рамках настоящего проекта: (а) мембранный мемконденсатор, (б) мемристор на основе массива ориентированных углеродных нанотрубок, и (в) ферроэлектрическая память. Схемные символы мемконденсатора и мемристора (сопротивление с памятью) показаны на (а) и (б).

Исследованы эмиссионные свойства массивов ориентированных углеродных нанотрубок (Рис. 1 (б)) и графена на подложке. Продемонстрирован эффект резистивной памяти. Разработаны мемристивные модели данных устройств [2] и подходы к реализации логических операций и генерации тактовых импульсов [3] на их основе.

Использование ферроэлектрических конденсаторов в качестве вычислительной памяти (например, на основе тонких пленок оксида гафния) представляется довольно перспективным. С помощью таких устройств экспериментально продемонстрирована логическая операция импликации, которой достаточно для реализации универсальной логики.

**Благодарность.** Работа поддержана грантом РФФИ №15-13-20021.

Публикации по гранту

[1] Sedelnikova, O.V., Bulusheva, L.G., Okotrub, A.V., Pershin, Y. V., Pis'ma v ZhETF, 2016, 103, 269 (doi:10.1134/S0021364016040123).

[2] Gorodetskiy, D. V., Guselnikov, A. V., Shevchenko, S. N., Kanygin, M. A., Okotrub, A. V., Pershin, Y. V., J. Nanophoton. 2016, 10, 012524 (doi: 10.1117/1.JNP.10.012524).

[3] Shevchenko, S. N., Pershin Y. V., Nori, F., Phys. Rev. Applied 2016, 6, 014006 (doi: 10.1103/PhysRevApplied.6.014006).

[4] Pershin, Y. V., Shevchenko, S. N., Nori, F., Scientific Reports 2016, 6, 26155 (doi:10.1038/srep26155).

## Способы химической трансформации 3*H*-фуран-2-онов с целью создания новых мультифункциональных веществ и материалов

*Гринёв В.С.<sup>1,2</sup>, Майорова О.А.<sup>1</sup>, Аниськова Т.В.<sup>1</sup>, Егорова А.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская 83, г. Саратов, 410012;

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, пр-т Энтузиастов 13, г. Саратов, 410049; эл. почта: grinev@ibppm.ru

5-*R*-3*H*-фуран-2-оны являются удобными субстратами для проведения различных химических превращений, в результате которых получают ценные как в плане дальнейших синтетических трансформаций соединения, так и вещества, обладающие выраженной биологической активностью [1].

В ходе выполнения настоящего проекта были исследованы синтетические возможности 5-арил-3*H*-фуран-2-онов в реакциях нуклеофильного присоединения алифатических и ароматических 1,2-бинуклеофилов [1], ароматических и алифатико-ароматических 1,3-бинуклеофилов и ароматических 1,4-бинуклеофилов с образованием, в зависимости от условий проведения, как открытых амидов 4-оксобутановых кислот, так и пирролонов моно-, би- и трициклического строения [2] (Схема 1), азосочетания с солями диазония на основе как ароматических карбоциклических, так и гетероциклических аминов с образованием соответствующих гидразонов, строение которых в кристалле и растворе было изучено с помощью РСА и спектроскопии ЯМР, соответственно [3], конденсации с ароматическими альдегидами с образованием арилметиленовых производных [4].

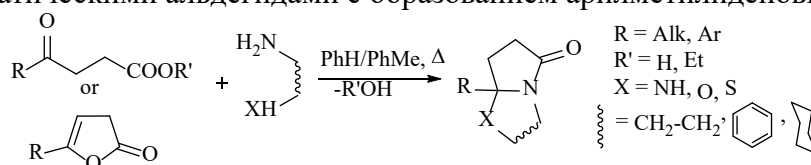


Схема 1. Взаимодействие 4-оксобутановых кислот и их этиловых эфиров, а также 3*H*-фуран-2-онов с 1,2-бинуклеофилами алифатического и ароматического строения.

Полученные на основе 5-арил-3*H*-фуран-2-онов конденсацией с ароматическими 1,3- и 1,4-бинуклеофилами *N*-аминоарилзамещённые 5-*R*-1,3-дигидро-2*H*-пиррол-2-оны сохраняют свободную первичную аминогруппу, связанную с ароматическим кольцом, в связи с чем становится возможной функционализация данных систем с помощью диазотирования и последующего азосочетания с образованием в качестве продуктов азосоединений – перспективных красителей и эффективных реагентов для катионов поливалентных металлов (Схема 2). Показано, что полученные азокрасители образуют комплексы с ионами Ni<sup>2+</sup> (pH 3–7), Ca<sup>2+</sup> (pH 12), Al<sup>3+</sup> (pH 3–9), Co<sup>2+</sup> (pH 7–12) [3].

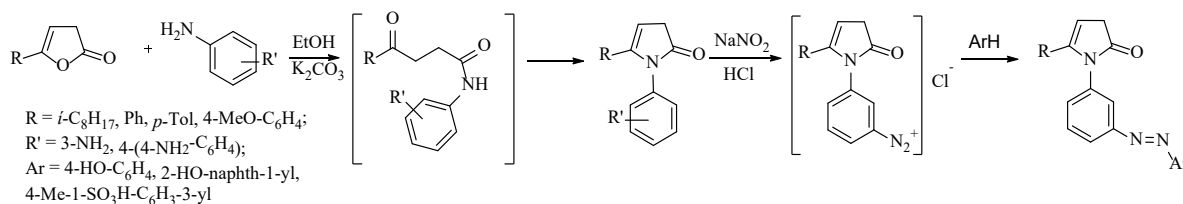


Схема 2. Синтез *N*-аминоарилзамещённых 5-*R*-1,3-дигидро-2*H*-пиррол-2-онов и азосоединений на их основе.

Показано, что полученные из 3*H*-фуран-2-онов реакцией азосочетания арилгидразоны способны претерпевать ряд синтетических превращений в различных условиях. При нагревании в среде

муравьиной кислоты образуются замещённые пиразол-3-карбоновые кислоты. В присутствии в качестве кислоты Льюиса безводного  $AlCl_3$  арилгидразоны переходят в замещённые 3*H*-циннолин-4-оны. При нагревании гетарилгидразонов в этаноле в присутствии  $Et_3N$  выделены продукты рециклизации [1,2,4]триазоло[3,4-*c*][1,2,4]триазин-5(6*H*)-оны и [1,2,4]триазино[4,3-*a*]бензимидазол-4(3*H*)-оны, в зависимости от строения гетероциклического фрагмента [5]. Взаимодействие арилгидразонов с гидразином при нагревании в этаноле приводит к образованию 4,5-дигидро-2*H*-пиридазин-3-онов [6]. Во всех случаях предполагаемые схемы превращения включают первоначальное раскрытие фуранового цикла под действием соответствующего реагента с последующей гетероциклизацией (Схема 3).

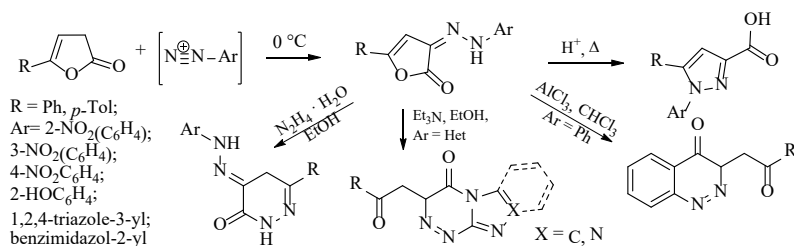


Схема 3. Получение и возможные синтетические трансформации (гет)арилгидразонов.

С помощью РСА было установлено, что молекулы 3-(2-хлорбензилиден)-5-(*n*-толил)-3*H*-фуран-2-она в кристалле неплоские и существуют в виде ротамеров, что обусловлено, согласно квантовохимическим расчётам, близкими контактами и, как следствие, отталкиванием атомов водорода. С помощью компьютерного моделирования вращения вокруг простой связи С–С арилметиленового фрагмента было установлено, что данным ротамерам соответствуют минимумы на кривых изменения энергии системы в зависимости от диэдрального угла. На уровне теории DFT/V3LYP/6-311++G(d,p) были оценены величины малого и большого барьеров вращения, которые составили 0,67 ккал/моль и 5,66 ккал/моль соответственно [4].

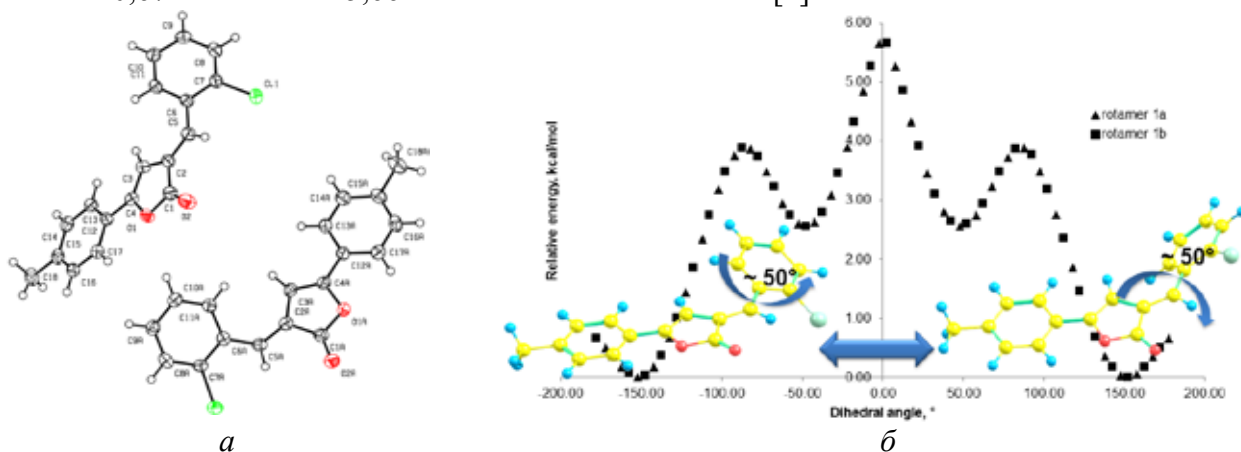


Рис. 1. *a*: содержимое асимметрической ячейки кристалла 3-(2-хлорбензилиден)-5-(*n*-толил)-3*H*-фуран-2-она; *б*: энергетический профиль вращения вокруг простой С–С связи, построенный на основании квантовохимических расчётов.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 15-13-10007.

Публикации по гранту

- [1] Гринёв В.С., Егорова А.Ю., Хим. гетероцикл. соед., 2017, в печати.
- [2] Grinev V.S., Amal'chieva O.A., Egorova A.Yu. Russ. J. Org. Chem., 2016, 52(5), 655 (doi: 10.1134/S1070428016050079).
- [3] Mayorova O.A., Egorova A.Y. Magn. Reson. Chem., 2015, 53, 853 (doi: 10.1002/mrc.4270).
- [4] Grinev V.S., Anis'kova T.V., Verevochkin A.A., Yegorova A.Yu. Acta cryst. C, 2017, in press.
- [5] Maksimov E.A., Mayorova O.A., Yegorova A.Yu., Russ. J. Org. Chem., 2015, 51(9), 1305 (doi: 10.1134/S107042801509016X).
- [6] Maiorova O.A., Babkina N.V., Egorova A.Yu., Chem. Heterocycl. Compd. 2015, 51(6), 514 (doi: 10.1007/s10593-015-1730-5).

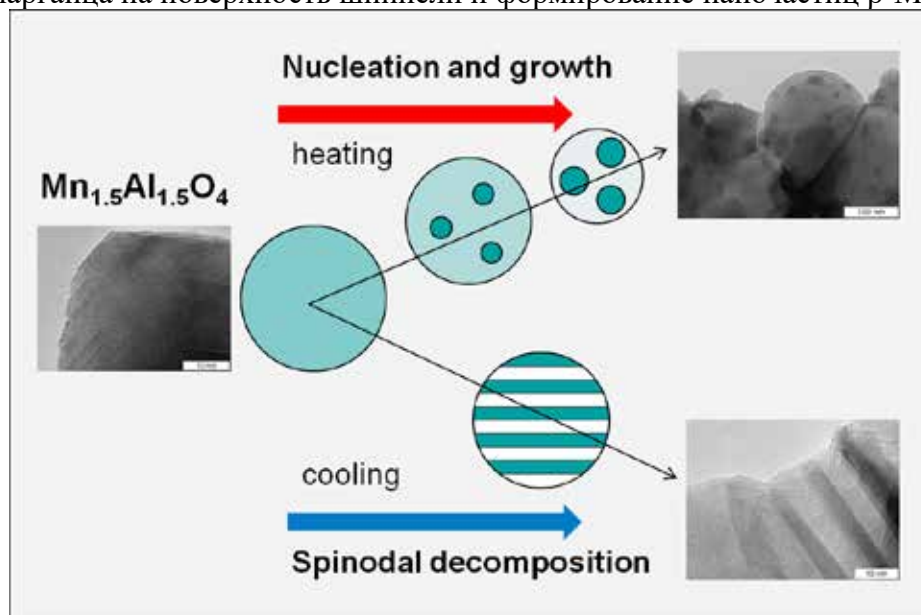
## Закономерности формирования наноструктурированных состояний в Mn-содержащих оксидах

*Булавченко О.А., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В., Сараев А.А. Цыбуля С.В.*

Новосибирский государственный университет, Пирогова 1, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: isizy@catalysis.ru

Сложные марганец содержащие оксиды на основе структуры шпинели и флюорита привлекают повышенный интерес исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. За счёт высокой подвижности кислорода марганецсодержащие оксидные системы применяются как катализаторы в окислительных процессах. Одним из подходов к синтезу наноструктурированных Mn-содержащих оксидных материалов является формирование высокодисперсных систем за при распаде гомогенных высокотемпературных предшественников, смешанных оксидов. Причиной расслоения исходных марганец содержащих фаз является, по-видимому, склонность к сегрегации катионов  $Mn^{3+}$  за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера. На течение распада оказывает влияние множество факторов, начиная от концентрации катионов марганца до скорости охлаждения. Важнейшим параметром является парциальное давление кислорода. Таким образом, целенаправленное регулирование условий позволяет получать продукт расслоения с определенными параметрами наноструктуры.

В работе изучены процессы расслоения шпинелей  $Mn_{3-x}Al_xO_4$  и  $Mn_{3-x}Ga_xO_4$  ( $x \sim 1.5$ ) при термическом воздействии на воздухе при нагреве от 30 до 1000°C и при охлаждении от 1000 до 30°C. Показано, что в обеих системах распад кристаллической шпинели наблюдается в диапазоне температур 400-800°C, при этом происходит частичное окисление  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$  и образованием катионных вакансий в структуре шпинели, что ведет к расслоению исходной фазы на две шпинельные структуры. В случае Mn-Al системы при нагреве идет зародышеобразование за счет диффузии и выхода ионов марганца на поверхность шпинели и формирование наночастиц  $\beta-Mn_3O_4$  (Рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение процессов расселения в  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ , происходящие под действием различных условий термообработки.

При охлаждении имеет место механизм объемного расслоения (спинодального распада) за счет кластерирования катионов  $Mn^{3+}$ . В случае Mn-Ga системы, при нагреве и охлаждении различаются продукты расслоения, что может быть связано с различными скоростями диффузии катионов [1,2].

Понимания процессов расслоения модельных шпинелей и физико-химических закономерной фазовых превращений в Mn-Al оксидной системе, позволило провести оптимизацию процедуры синтеза  $MnO_x/Al_2O_3$  катализаторов с помощью введения стадии механохимической активации реагентов. Введении дополнительной стадии обработки в технологию приготовления катализаторов методом смешения привело к существенному увеличению каталитической активности, без значительного удорожания технологии [3].

Исследованы физико-химические закономерности образования Mn-Zr смешанных оксидов различного состава, относящихся к структурному типу флюорита [4]. При содержании Mn до 30 ат.% формируются однофазные твердые растворы на основе структуры  $ZrO_2-Mn_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ . С помощью совместного использования *in situ* РФА и РФЭС был исследован процесс восстановления водородом смешанных Mn-Zr оксидов. Впервые показано, что твердые растворы  $Mn_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  претерпевают двухступенчатые структурные перестройки при восстановлении. На первой стадии, 100-500°C, идет частичное восстановление катионов марганца  $Mn^{3+}$  до  $Mn^{2+}$ , находящихся в составе твердого раствора. На второй стадии, 500-650°C происходит необратимая структурная перестройка в структуре  $Mn_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ , которая ассоциируется с расслоением твердого раствора и сегрегацией катионов марганца на поверхности частиц оксида.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00037.**

Публикации по гранту

[1] Cherepanova S.V., Bulavchenko O.A., Gerasimov, E.Y., Tsybulya S.V., CrystEngComm., 2016, 18, 3411 (doi: 10.1039/C6CE00626D).

[2] Bulavchenko O.A., Afonassenko T.N., Tsyiril'nikov P.G., Cherepanova S.V., Tsybulya S.V., Mater. Chem. в печати

[3] Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А., Княжева О.А., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Цыбуля С.В., Цырульников П.Г., Кинет. катал., 2015, 56, 359-568 (doi: 10.1134/S0023158415030015).

[4] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonassenko T.N., Tsyiril'nikov P.G., Tsybulya S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V., Dalton Trans., 2015, 44, 15499 (doi: 10.1039/C5DT01440A).

## Синтез практически важных N-гетероциклов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах

*Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Гатаулин А.Р., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Талипова Р.Р., Кутепов Б.И.*

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,  
450075, г. Уфа, просп. Октября 141 эл. почта: ngg-ink@mail.ru

N-гетероциклические соединения являются основой для широкого круга биологически активных и лекарственных препаратов, красителей, антиоксидантов и других ценных и полезных веществ и препаратов. Большинство разработанных способов получения N-гетероциклических соединений заключается в конденсации различных карбонильных соединений с аммиаком или аминами, катализируемой кислотами или основаниями. В последние годы показана перспективность цеолитов в качестве катализаторов для синтеза многих N-гетероциклов. В тоже время, синтез ряда объемных молекул с диаметром более 1 нм на цеолитных катализаторах затруднен или невозможен, поскольку эти материалы имеют микрокристаллическую решетку. Кроме того, цеолиты быстро дезактивируются в ходе реакции, что связано с образованием «тяжелых» побочных соединений, которые блокируют микропористую кристаллическую структуру цеолитов.

Цель исследования – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза базовых, практически важных N-гетероциклических соединений - пиридинов, хинолинов и дигидрохинолинов под действием новых высокоактивных и селективных каталитических систем на основе модифицированных кристаллических и аморфных металлсилкатов.

В отчетном году исследованы активность и селективность цеолитных катализаторов с микро- и микро/мезо/макропористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов, хинолинов и дигидрохинолинов.

Установлено, что в реакции синтеза пиридинов циклоконденсацией спиртов  $C_2-C_4$  с формальдегидом и аммиаком наиболее высокую активность проявляют цеолиты с микро/мезо/макропористой структурой в H-форме (H-Y-mmm) и мезопористый алюмосиликат, обладающий кислотными центрами (ASM). Активность и селективность катализаторов в реакции регулировали, изменяя природу, концентрацию и силу кислотных центров, характеристики пористости, способ получения алюмосиликатов и реакционные параметры. Выявлены образцы катализаторов и условия реакции, позволяющие получать 3-метилпиридин с селективностью до 60%, а 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридин – до 90%.

Показана эффективность использования микро/мезо/макропористого цеолита H-Y-mmm в синтезе 2,4,6-триметилпиридина (селективность 70%) реакцией ацетона с аммиаком.

При изучении реакции анилина с различными карбонильными соединениями с целью синтеза хинолинов отмечена высокая активность катализаторов с микро/мезо- и мезопористой структурой. Отметим, что при взаимодействии анилина с кетонами получали алкилгидрохинолины, а при взаимодействии анилина с альдегидами - алкилхинолины. В зависимости от структуры карбонильного соединения и условий реакции, селективность образования хинолинов и гидрохинолинов достигает 70-80%.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-43-02010.**

Публикации по гранту

[1] Grigor'eva N.G., Filippova N.A., Agliullin M.R., Kutepov B.I. and Narender N., J.Chem Res., 2016, в печати

## Новые енолятные перегруппировки в синтезе пиперидиновых гетероциклов – прекурсоров ингибиторов белков теплового шока 90

Бубнов Ю.Н., Кузнецов Н.Ю., Тихов Р.М.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991;  
эл. почта: nkuznff@ineos.ac.ru

Разработка препаратов нового поколения для борьбы с инфекционными и раковыми заболеваниями является чрезвычайно актуальной задачей. Известно, что белки теплового шока 90 (БТШ90) участвуют на базовом клеточном уровне в развитии целого ряда инфекционных заболеваний, предохраняя инфицированные клетки от апоптоза. При воздействии на БТШ90 некоторых молекул-ингибиторов оказывается возможным снизить шаперонную активность этих белков и остановить развитие заболевания. Наиболее активными ингибиторами являются производные пиперидин-2-она (Рис. 1)

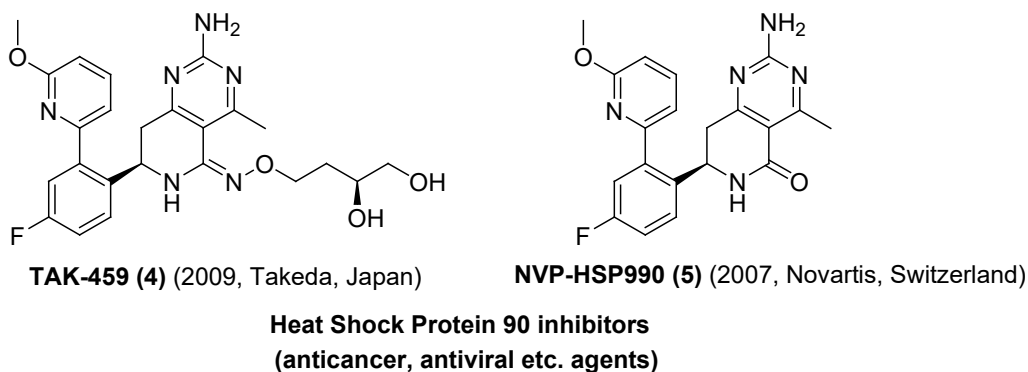


Рис. 1

Недавно нами была разработана атом-экономичная методология трансформации 3-бутениламинов в 6-замещенные пиперидин-2,4-дионы, которые являются исходными веществами в синтезе как ингибиторов БТШ90, так и других биологически активных соединений. Развивая этот метод в рамках проекта, мы открыли новые енолят-[1] и тиоенолят-карбодиимидные[2] перегруппировки (Схема 1), и в результате разработали новые

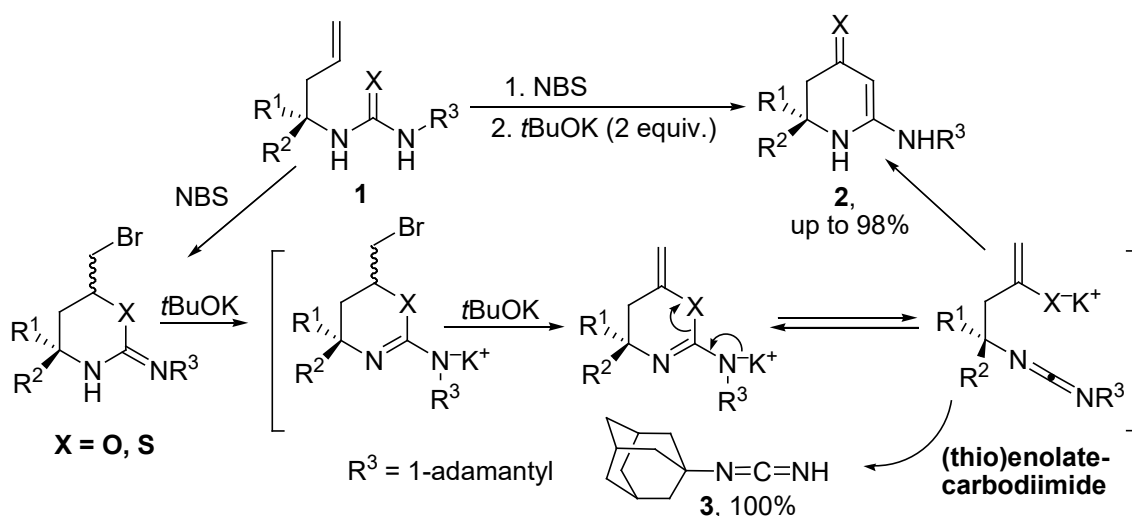


Схема 1.



эффективные пути стереоселективного синтеза труднодоступных производных пиперидинонов ( $ee \geq 99\%$ ). Получены кинетические доказательства механизма перегруппировки, а в случае адамантильных соединений удалось выделить продукт распада промежуточной енолят-карбодиимидной частицы – (*N*-(1-адамантил)карбодиимид). Кроме того, были синтезированы новые энантиомерно чистые пиперидиновые производные 1-адамантина с потенциальной противовирусной активностью.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00109.

Публикации по гранту

Kuznetsov N.Yu., Tikhov R.M., Godovikov I. A., Khrustalev V.N., Bubnov Yu.N., Org. Biomol. Chem. 2016, 14, 4283. (doi: 10.1039/c6ob00293e)

Kuznetsov N.Yu., Tikhov R.M., Strelkova T.V., Bubnov Yu.N., Lyssenko K.A., Tetrahedron Lett., 2016, 57, 4525. (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.08.010)

## Амфифильные триазиольные производные каликсаренов – основа для создания смарт-наноматериалов

Бурилов В.А.<sup>1\*</sup>, Ибрагимова Р.Р.<sup>1</sup>, Фатыхова Г.А.<sup>1</sup>, Валяхметова А.М.<sup>1</sup>, Миронова Д.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18  
ultrav@bk.ru

Современная тенденция развития супрамолекулярной, коллоидной и органической химии наноразмерных систем заключается в переходе от механических манипуляций (в частности, ковалентного связывания) для получения наноструктур к подходам, в основе которых лежит контролируемая самоорганизация структурных элементов в ансамбли с заданными структурой и функциональными характеристиками. В основе такой самосборки лежит способность молекул к молекулярному распознаванию. Рецептор-субстрат, гость-хозяин, ключ-замок, антиген-антитело – это принципы, на основе которых сформулированы современные представления о молекулярном распознавании, функционировании высокоорганизованных систем, включая и живые организмы.

В этой области субстрат-индуцированная самоорганизация представляет собой базовую концепцию, объединяющую различные подходы к контролируемой самосборке, принципиальная особенность которой заключается в спонтанной генерации упорядоченных ансамблей за счет межмолекулярных взаимодействий между веществом и темплатом. Таким образом, синтез амфифильных рецепторов, способных к образованию упорядоченных наномолекулярных структур в присутствии молекулы - темплата является актуальной задачей.

Большими перспективами для создания подобных рецепторов обладают производные каликс- и тиакаликсаренов, обладающие как многообразием стереоизомерных форм, так и лёгкостью модификации как нижнего так и верхнего обода.

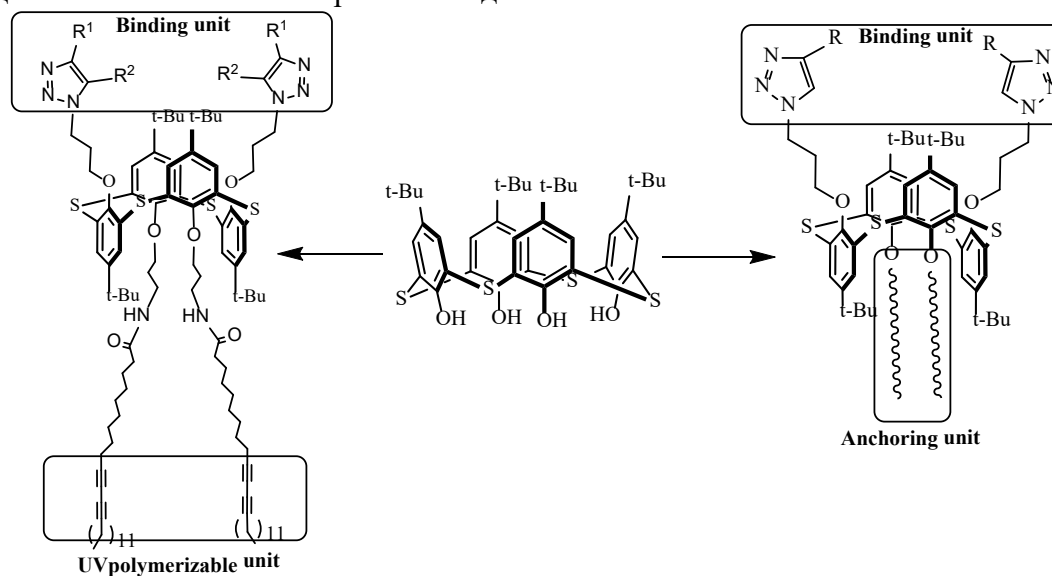


Рис. 1. Общая структура некоторых амфифильных производных тиакаликс[4]арена в конфигурации 1,3-альтернат.

В данной работе предложен принципиально новый блочный подход к синтезу производных (тиа)каликсаренов с использованием современной атом-экономной клик-реакции. Подход заключается в синтезе базовой каликсареновой платформы, содержащей как азидные[1]/алкинильные[2] фрагменты, так и якорные липофильные, в том числе фотополимеризуемые[5] фрагменты в стереоизомерных формах 1,3-альтернат [1-2,5] или конус [3] с последующим введением полярных

рецепторных фрагментов через реакцию медь-катализируемого циклоприсоединения азидов к алкинам. На основе синтезированных соединений был получен ряд функциональных наноматериалов и супрамолекулярных устройств.

Так, путем нековалентной иммобилизации тетракарбоксилатных производных п-третбутилтиакаликсарена на подложке везикул дипальмитоилфосфатидилхолина впервые был разработан флуориметрический сенсор, способный к селективной детекции пиридоксина в водных растворах в миллимолярных концентрациях [4]. На основе синтезированных производных п-третбутилтиакаликсарена, несущих в своем составе диацетиленовые фрагменты, впервые были получены полидиацетиленовые наночастицы, дающие селективный колориметрический отклик на присутствие ионов лантанидов в водном растворе за счет аллостерических искажений везикул при связывании металла [5]. Было обнаружено, что синтезированные диаммонийные амфифильные рецепторы на платформе п-третбутилтиакаликсарена способны к связыванию с бычьим сывороточным альбумином [6], что открывает большие перспективы для разработки рецепторов, способных связываться с биополимерами. Диаммонийные амфифильные рецепторы на платформе п-третбутилтиакаликсарена с использованием красителя эозина также были с успехом использованы во флуориметрической детекции наиболее распространенных анионных ПАВ. Было показано, что производные каликсарена селективны по отношению к сульфонатным ПАВ, что имеет большие предпосылки с точки зрения экомониторинга [7].

#### **Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01151.**

Публикации по гранту

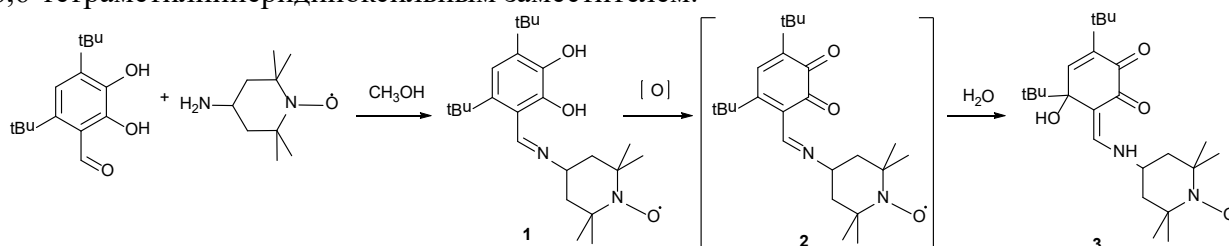
1. Buriilov V.A., Nugmanov R.I., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., *Mend. Comm.*, 2015, 25 (3), 177 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.05.005)
2. Бурилов В.А., Ибрагимова Р.Р., Нугманов Р.И., Ситдииков Р.Р., Исламов Д.Р., Катаева О.Н., Соловьева С. Е., Антипин И. С., *Изв. Академии наук. Сер. химическая*, 2015, 9, 2114
3. Buriilov V.A., Fatikhova G.A., Mironova D.A., Solovieva S.E., Antipin I.S., *Macroheterocycles* 2015, 8(4), 409 (DOI: 10.6060/mhc151087b)
4. Buriilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., König, B., Antipin, I.S. *RSC Adv.*, 2015, 5 (122), 101177 (DOI: 10.1039/c5ra18294h)
5. Buriilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Safiullin R., Kadirov M., Ivshin K., Kataeva O., Solovieva S., Antipin, I. *RSC Adv.*, 2016, 6 (50), 44873 (DOI: 10.1039/c6ra07555j)
6. Buriilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., *BioNanoSci.* 2016 printed online (DOI 10.1007/s12668-016-0255-4.)
7. Buriilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Colloid. Surface. A* in press.

## Новые 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил-замещенные пространственно-экранированные производные *o*-хиноидного типа

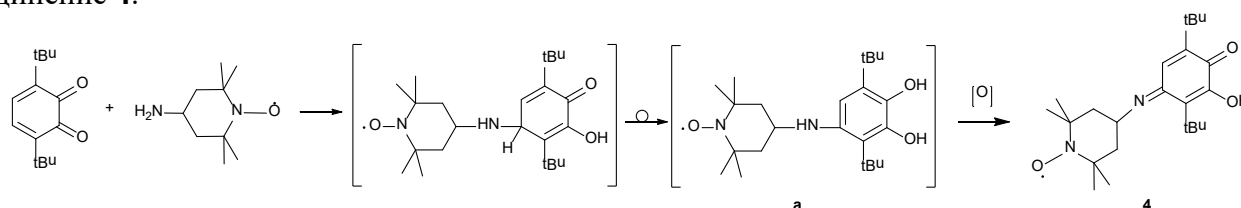
Егорова Е.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина 49,  
г. Н. Новгород, 603137; эл. почта: ee@iomc.ras.ru

Взаимодействием пространственно-затрудненных 3,5-ди-*трет*-бутил-замещенного пирокатехина и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксилем (NH<sub>2</sub>-TEMPO) получены новые хелатные лиганды (**1** и **4**) *o*-хиноидного типа с радикальным 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксильным заместителем.



Нуклеофильное присоединение NH<sub>2</sub>-TEMPO к стерически затрудненному *o*-бензохинону идет в 4-положение кольца, образующийся гидрокси-хинон претерпевает изомеризацию в аминопирокатехин **a**, окисляющегося в условиях проведения реакции исходным *o*-бензохиноном в соединение **4**.



Установлено, что для соединений **1** и **4** характерно явление прототропной таутомерии. Окисление **1** приводит к получению соответствующего *o*-хинона **2**, который со временем присоединяет воду с образованием диендиона **3**. Строение соединений **1** и **4** установлено на основании данных ИК - и ЭПР – спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также масс - спектрометрии.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01296.

Публикации по гранту

- [1] Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Starikov A.G., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Inorg. Chem., 2015, 54, 6090 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00520).  
 [2] Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Inorg. Chem., 2015, 54, 6078 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00912).  
 [3] Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., RSC Advances, 2014, 4, 42494 (doi: 10.1039/c4ra05408c).  
 [4] Черкасов В. К., Дружков Н. О., Золотухин А. А., Шавырин А. С., Егорова Е. Н., Изв. Акад.наук. Сер.хим., 2015, 11, 2718.

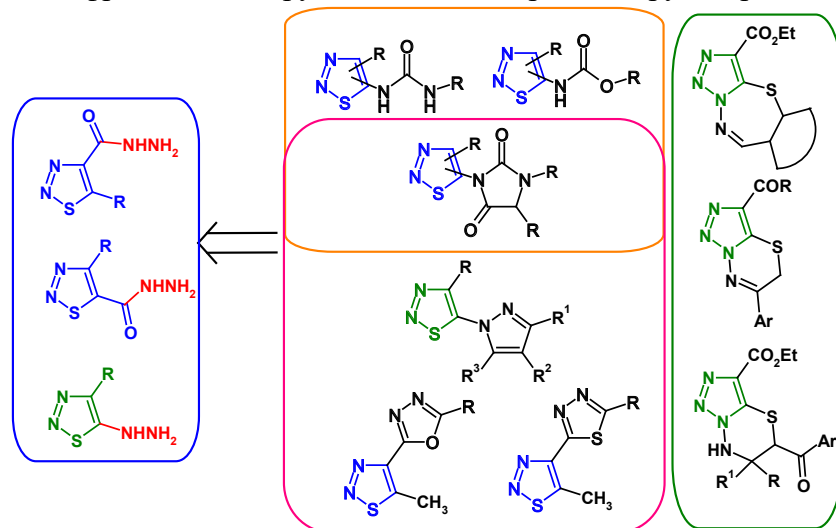
## Поиск препаратов для защиты растений в ряду производных 1,2,3-тиадиазола и 1,2,3-триазола

*Калинина Т.А., Высокова О.А., Шахмина Ю.С., Кокорина К.А., Мендришора А.С.,  
Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.*

Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, г. Екатеринбург, 620002;  
эл. почта: t.a.kalinina@urfu.ru

В последние десятилетия биологическая активность 1,2,3-тиадиазолов наиболее широко изучалась по отношению к растениям, в том числе пасленовых. В сельском хозяйстве нашли широкое применение такие препараты на основе 1,2,3-тиадиазола как активаторы системной приобретенной устойчивости (СПУ) растений *бион* и *тиадинил*, *тиадиазурон* (синтетический аналог цитокининов). Последний применяется для роста клеточных тканей новых гибридов и трансгенных растений и в качестве дефолианта тонковолокнистого хлопчатника. Различные виды биологической активности проявляют и его структурные аналоги. Однако, несмотря на то, что в настоящее время известно много различных способов синтеза и модификации 1,2,3-тиадиазолов, некоторые аспекты реакционной способности как самого гетероцикла, являющегося ключевым фрагментом его структуры, так и его боковых заместителей и функциональных групп, до конца не исчерпаны.

Большими препаративными возможностями обладают гидрозино- и гидразидопроизводные 1,2,3-тиадиазола. Наличие в структуре этих соединений высоко реакционноспособных функциональных фрагментов дает возможность конструировать на их основе новые гетероциклические ансамбли. В то же время 5-гидразино-1,2,3-тиадиазолы легко вовлекаются в процессы перегруппировки тиадиазольного цикла, что позволяет трансформировать их в уникальные конденсированные структуры. Это является особо ценным обстоятельством, поскольку в последние десятилетия в рамках изучения биологической активности 1,2,3-тиадиазолов значительно возрос интерес к линейно связанным и конденсированным гетероциклическим системам, содержащим, помимо тиадиазольного фрагмента, и другие азот-, кислород- и серусодержащие циклы.



В рамках настоящего проекта синтезирован ряд производных 1,2,3-тиадиазола и 1,2,3-триазола, исследована их биологическая активность, выявлены соединения, обладающие фунгицидным действием в отношении *Phytophthora infestans* (фитофтороз картофеля), росторегулирующей активностью и способностью стимулировать СПУ растений.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-16-04022.

## Новое поколение люминесцентных полиядерных комплексов металлов подгруппы меди на основе циклических бис- и теракисфосфинов с хромофорными группами

*Карасик А.А., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Николаева Ю.А., Балужева А.А.*

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Арбузова 8, г. Казань, 420088; эл. почта: karasik@iopc.ru

Пиридилсодержащие циклические аминотилфосфины являются перспективными лигандами для конструирования гомо- и гетерополиядерных комплексов: 1) в лигандах присутствуют хромофорные пиридиновые фрагменты; 2) достаточно жесткий каркас цикла позволяет конструировать комплексы с заданной 3D архитектурой; 3) имеется возможность настройки свойств лигандов за счет введения различных заместителей к атомам азота.

В данном докладе мы представляем би-, тетра- и гексаядерные комплексы меди(I) и золота(I) на основе среднециклических и макроциклических аминотилфосфинов с пиридилными или пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора (Рисунок 1).

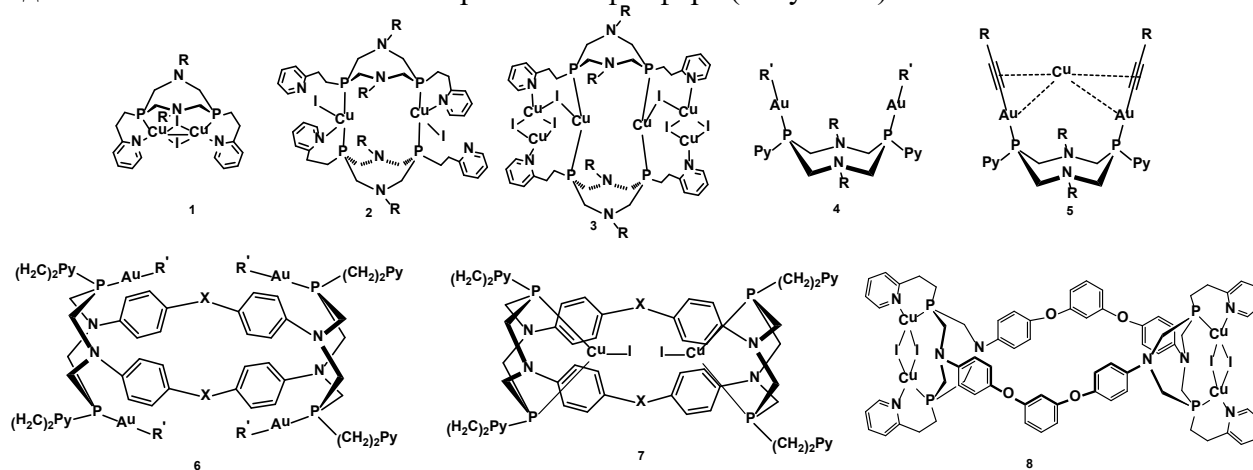


Рисунок 1. Схематические структуры полученных комплексов меди(I) и золота(I)

Все полученные комплексы меди(I) проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в широком диапазоне длин волн. Гексаядерный комплекс **3** проявляет белую люминесценцию.

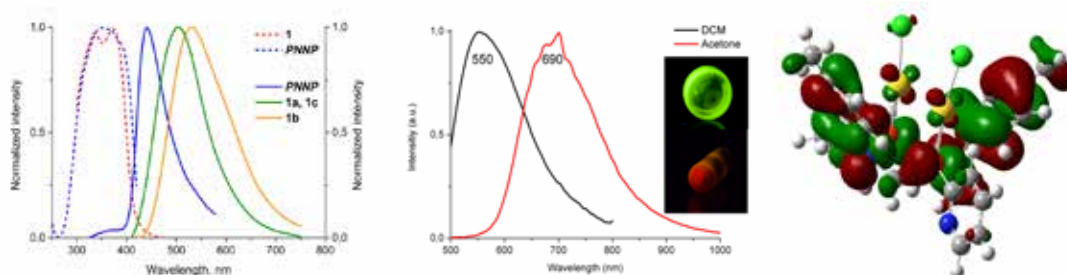


Рисунок 2. Спектры эмиссии комплексов золота(I) до и после обработки парами ацетона, локализация граничных молекулярных орбиталей комплекса золота(I).

Спектры эмиссии биядерных комплексов золота имеют полосы в области 500-550 нм. Люминесценция комплексов зависит от присутствия паров летучих органических соединений (ацетон, ацетонитрил и др.) и температуры (в пределах от 77 до 300 К) (Рисунок 2). Таким образом, комплексы **4** и **5** перспективны в плане создания «stimuli-responsive» люминесцентных материалов.

Реакция 28- и 36-членных циклофанов с (tht)AuCl или CuI приводит к образованию тетра- и биядерных комплексов **6**, **7** и **8**, соответственно. Комплексы золота **6** проявляют зеленую флуоресценцию, комплексы меди **7** проявляют слабую эмиссию как в растворе, так и в твердом состоянии, в то время как, комплексы **8** проявляют интенсивную желто-зеленую люминесценцию.

Материалы исследований были представлены на 21 Международной конференции по химии

фосфора (XXI International conference on phosphorus chemistry) и молодежной школе-конференции “Rational design of phosphorus substances with desired properties”.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-15-30031.**

Публикации по гранту

- [1] Yu. A. Nikolaeva, A. S. Balueva, E. I. Musina, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Macroheterocycles*, 2015, 8, 402 (DOI: 10.6060/mhc150976b)
- [2] E. I. Musina, A. V. Shamsieva, D. B. Krivolapov, L. I. Musin, A. A. Karasik, *Macroheterocycles*, 2016, 9, 46 (DOI: 10.6060/mhc151195m)
- [3] Igor D. Strel'nik, Elvira I. Musina, Svetlana N. Ignatieva, Anna S. Balueva, Tatiana P. Gerasimova, Sergey A. Katsyuba, Dmitry B. Krivolapov, Igor A. Litvinov, Christoph Bannwarth, Stefan Grimme, Ilya E. Kolesnikov, Elena V. Gracheva, Sergey P. Tunik, Andrey A. Karasik, Oleg G. Sinyashin, *Dalton Trans.*, 2016, sent to
- [4] Nataliya A. Shamsutdinova, Igor D. Strel'nik, Elvira I. Musina, Tatiana P. Gerasimova, Sergey A. Katsyuba, Vasiliy M. Babaev, Dmitry B. Krivolapov, Asiya R. Mustafina, Andrey A. Karasik, Oleg G. Sinyashin, *New Journal of Chemistry*, 2016, in press
- [5] Elena V. Grachova, Igor Strel'nik, Vladislav V. Gurzhiy, Vladimir Sizov, Elvira I. Musina, Andrey A. Karasik and Sergey P. Tunik, *CrystEngComm*, 2016, accepted manuscript (DOI: 10.1039/C6CE01272H)
- [6] I. Strel'nik, E. Musina, E. Grachova, A. Karasik & O. Sinyashin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2016, accepted manuscript (DOI: 10.1080/10426507.2016.1212346)

## Электродные материалы на основе фосфата лития-железа и титаната лития

*Стенина И.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31,  
г. Москва, 119991;  
эл. почта: yaroslav@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы прочно заняли свое место в качестве источников питания для портативного оборудования, переносных приборов, ряда транспортных средств. Несмотря на это существует ряд нерешенных проблем, связанных с необходимостью создания аккумуляторов с высокой и стабильной емкостью, в первую очередь в режимах быстрого заряда и разряда. Ключевым моментом для ее решения является разработка новых катодных и анодных материалов, одними из наиболее перспективных в ряду которых считаются фосфат лития-железа ( $\text{LiFePO}_4$ ) и титанат лития ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) [1]. Оба этих материала отличаются стабильным потенциалом процессов заряда и разряда, протекающих в двухфазной области. Вместе с тем общим недостатком этих материалов является сравнительно низкая электронная и ионная проводимость, определяющая большие потери емкости при циклировании при высоких токовых режимах [1].

В ходе выполнения данного проекта нами опробованы подходы, связанные с получением наноразмерных, в том числе ориентированных материалов, гетеровалентным и гетерогенным допированием, позволяющие решить указанную проблему.

Получение наноразмерных материалов позволяет снизить длину диффузионной зоны и таким образом повысить скорость прохождения ионов лития и электронов через слой формирующегося продукта. В случае обоих материалов это позволило существенно повысить зарядную и разрядную емкость при высоких скоростях циклирования [2,3]. Получен также  $\text{LiFePO}_4$  в виде тонких пластинок, минимальный размер которых (15-20 нм) реализуется вдоль одномерных каналов проводимости [4].

Гетеровалентное замещение является известным приемом для повышения ионной проводимости твердых электролитов. В то же время существуют определенные проблемы, связанные с ограниченной растворимостью таких ионов в обеих структурах и с тем, что полизарядные катионы, в позициях которых происходит замещение, меняют степень окисления при циклировании. Кроме того, введение катионов со стабильной степенью окисления приводит к исключению части полизарядных катионов из процессов заряда разряда и падению емкости при низких плотностях тока. В то же время при высокой скорости заряда и разряда емкость полученных материалов существенно повышается. Поскольку литий преимущественно диффундирует по междоузельному механизму, наилучшие результаты получены при допировании феррофосфата лития двухзарядными катионами кобальта и никеля [2]. Лучшие из полученных материалов могут обратимо отдавать более половины емкости за 5 минут и заряжаться за то же время. При этом кроме повышения емкости при высоких скоростях циклирования достигается также существенное понижение перенапряжения в ходе заряда и разряда, что также улучшает эффективность материалов при циклировании. Допирование марганцем дает несколько меньший эффект, однако при этом возникает дополнительное плато заряда при более высоких потенциалах, за счет окисления и восстановления ионов марганца, что приводит к снижению потерь емкости при низких токах [2]. В то же время одновременное допирование двух- и трехзарядными катионами дает хорошие результаты и для восстановленных форм. С помощью Мёсбауэровской спектроскопии показано, что допирующие катионы упорядоченно распределяются в решетке полученных материалов [2].

Несмотря на повышение проводимости, допирование титаната лития дает существенно меньший результат при циклировании в наиболее распространенном среди исследователей диапазоне потенциалов 3-1 В. Основной причиной этого является близость радиусов ионов лития и титана. Вследствие этого допант размещается как в позициях титана, так и лития. В то же время допирование трехвалентными катионами позволяет улучшить стабильность работы титаната лития



в расширенном диапазоне потенциалов 3-0.005В и существенно повысить емкость материала [5].

Эффективным приемом является и создание композиционных материалов. Прежде всего отметим, что известный факт, что покрытие частиц феррофосфата и титаната лития тонким слоем углерода позволяет улучшить эффективность циклирования [6,7]. Кроме того, в случае феррофосфата лития значительного повышения проводимости и эффективности циклирования удалось добиться при создании композитов с мелкодисперсными оксидами [8]. В случае титаната лития создание композитов с оксидом титана и углеродом позволило получить материал с размером частиц порядка 4 нм, отличающийся высокой емкостью [9]. Следует отметить, что для этого материала потенциал заряда и разряда при циклировании заметно меняется за счет повышения взаимной растворимости окисленной и восстановленной фаз [7].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01388.**

Публикации по гранту

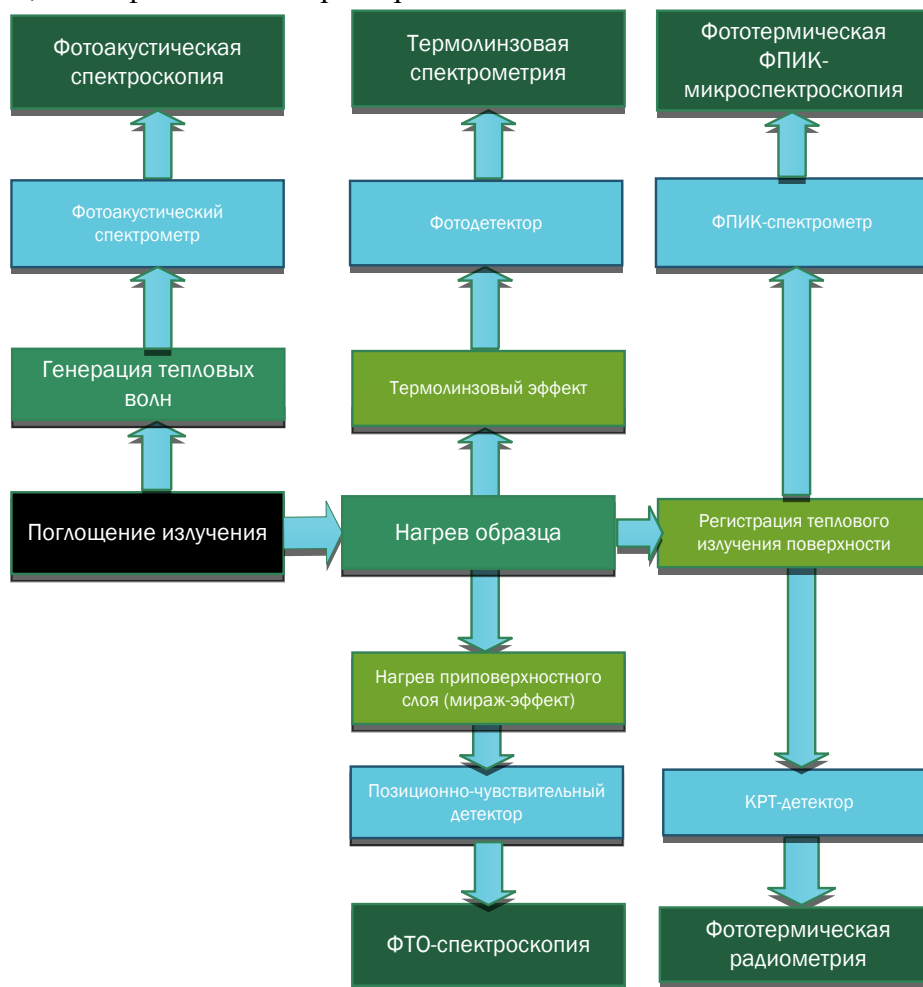
- [1] Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Успехи химии, 2015, 84, 826 (doi: 10.1070/RCR4497).
- [2] Novikova S., Yaroslvtsev S., Rusakov V., Chekannikov A., Kulova T., Skundin A., Yaroslvtsev A., J. Power Sources, 2015, 300, 444 (doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.092).
- [3] Стенина И.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б., Ж. неорган. химии, 2015, 60, 1506 (doi: 10.7868/S0044457X15110173).
- [4] Капаев Р.Р., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б., Российские нанотехнологии, 2015, в печати.
- [5] Stenina I.A., Sobolev A.N., Yaroslvtsev S.A., Rusakov V.S., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslvtsev A.B., J.Electrochem. Acta., 2016, in press.
- [6] Стенина И.А., Ильин А.Б., Ярославцев А.Б., Неорган. материалы, 2015, 51, 69 (doi: 10.7868/S0002337X15010182).
- [7] Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б., Российские нанотехнологии, 2015,10, 25 (doi: 10.1134/S199507801505016X).
- [8] Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslvtsev A., Solid State Ionics, 2015, 271, 42 (doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.022).
- [9] Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslvtsev A.B./ Materials Research Bulletin, 2016, V.75, p.178–184. (doi: 10.1016/j.materresbull.2015.11.050).

## Использование фототермической спектроскопии для определения следовых содержаний и оценки теплофизических параметров сложных сред

*Проскурнин М.А., Волков Д.С., Михеев И.В., Усольцева Л.О.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3; эл. почта: proskurnin@gmail.com

Для успешного решения многих задач науки и техники, включая медицинские и технологические исследования, в которых размер объекта или его характеристической части определяет его свойства, необходимы чувствительные методы обнаружения, анализа и испытания как множественных, так и единичных объектов нанометрового размера. Это весьма актуально при тестировании и диагностике различных параметров новых наноматериалов (например, металлов, оксидов металлов, фуллеренов и нанодIAMAZOV, квантовых точек и др.), а также при исследовании живых систем. Во всех этих случаях необходимо одновременно определять концентрационные характеристики различных поглощающих соединений и хромофоров с учетом дисперсного состояния вещества и оценивать, часто в динамике, теплофизические характеристики этих объектов.



**Рис. 1.** Основные фототермические эффекты, возникающие в облучаемых лазерным излучением конденсированных средах и соответствующие методы.

В рамках данного проекта для решения этой задачи использована фототермическая (термооптическая) спектроскопия (рис. 1) как группа методов молекулярной абсорбционной и одновременно тепловой спектроскопии. Фототермические методы могут предоставлять информацию как о светопоглощении, так и теплофизических свойствах (температуропроводности,

теплопроводности, тепловой активности) объектов. В их основе лежит превращение поглощенного излучения в тепло за счет безызлучательной релаксации возбужденных состояний. Это приводит к возникновению оптической анизотропии, т. е. в исследуемом объекте образуется индуцированный тепловым полем оптический элемент. Связь оптических характеристик этого термооптического элемента и количества вещества составляет основу применения фототермической спектроскопии в химическом анализе: измерения светопоглощения на уровне оптических плотностей до  $10^{-8}$  и концентрации до  $10^{-12} - 10^{-10}$  М в объемах  $10^{-18} - 10^{-15}$  л и на поверхности.

Исследованы чувствительность, прецизионность и возможности применения в аналитической химии основных методов фототермической спектроскопии — термолинзовой спектрометрии [1], термодифракционной спектроскопии, фототермической рефрактометрии и термооптической микроскопии [2]. При помощи численного моделирования методом конечных элементов проведено моделирование теплопереноса в фототермической спектроскопии для наиболее значимых схем формирования сигнала в поверхностно- и объемно-поглощающих твердых телах. Исследованы особенности фототермического детектирования в потоке для различных случаев детектирования (параллельно-лучевая и скрещенно-лучевая схемы, ближняя и дальняя зона, проточная фотометрическая кювета, кювета для ВЭЖХ, кварцевый капилляр и канал микрофлюидного чипа) и метода разделения (проточно-инжекционный анализ, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез) и предложены оптимальные параметры для каждой комбинации [2].

Разработан аппаратный комплекс для фототермических измерений. Он обладает линейным динамическим диапазоном термолинзового сигнала 0.002–3 (соответствующие оптические плотности  $n$  Loginova E.V., Zhidkova T.V., Proskurnin M.A., Zharov V.P., Phot. Sens. 2016, 6 42 (doi: 10.1007/s13320-015-0267-7)

Публикации по гранту

Проскурнин М.А., Бендрышева С.Н., Смирнова А.П., Журн. Аналит. химии 2016 71, 451 (doi: 10.1134/S10 61934816050105)

Mikheev I.V., Bolotnik T.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2016, 7, 104 (doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-104-110)

Mikheev I.V., Usoltseva L.O., Ivshukov D.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A. J. Phys. Chem. In press.

## Разработка фундаментальных основ аддитивной технологии переработки биомассы с целью получения ценных химических соединений и топливных компонентов

*Ребров Е.В., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Манаенков О.В.,  
Долуда В.Ю., Молчанов В.П., Филатова А.Е., Сульман А.М.*

Тверской государственной технической университет, набережная Афанасия Никитина 22,  
г. Тверь, 170026; эл. почта: science@science.tver.ru

В настоящее время промышленные и полупромышленные способы производства топлив из лигноцеллюлозной биомассы основаны, по большей части, на биохимических и термохимических процессах. В первом случае – это производство этанола (или бутанола) ферментацией сахаров, во втором – синтез углеводов по Фишеру-Тропшу из синтез-газа, получаемого газификацией биомассы, а также пиролитические процессы. Помимо того, что конечные продукты этих реакций требуют тщательной (особенно в отношении топлива), а потому, дорогостоящей очистки, данные процессы энергозатратны и часто идут с использованием токсичных и едких химикатов. Следовательно, возрастает актуальность исследований, направленных на разработку экологически чистых процессов с применением возможностей гетерогенного катализа. В данном контексте, особенно перспективными представляются процессы конверсии полиолов в водной фазе с использованием гетерогенных каталитических систем.

Относительно новым и перспективным направлением в области переработки биомассы является использование непрерывных процессов с применением милли- и микрореакторной техники. Анализ литературных источников показал, что к настоящему моменту данная технология реализована в масштабе пилотных и лабораторных установок. Технологии на основе микроструктурированных реакторов (микротехнологии), бурно развивающиеся в течение последних 10 лет, в настоящее время находят все более широкое применение в катализе. В 2012 году в мире уже работало 150 химических производств на основе микротехнологий. В частности большое внимание уделяется проведению каталитических реакций на поверхности гетерогенного катализатора, нанесенного на стенки микроканалов с диаметром 0,2-0,5 мм. Катализаторы в форме нанесенных тонких пленок, как правило, показывают более высокую каталитическую активность, чем классические порошковые катализаторы, приготовленные из коллоидных растворов. В связи с этим представляет особый интерес разработка методов получения микро- и мезопористых носителей на внутренней поверхности микроканалов. Процесс роста цеолитных покрытий включает комплексное взаимодействие между компонентами исходного золя и подложки, зависящее как от элементного состава золя, так и от степени шероховатости поверхности на наноуровне, а также от степени гидрофильности поверхности, которая определяет возможность закрепления геля на подложке и его толщину. В настоящее время микротехнологии получили наибольшее распространение в тонком органическом синтезе. Ведущие европейские химические компании постепенно переоборудуют свои производства для синтеза химических продуктов в микрореакторах. Как правило, существенное уменьшение времени синтеза и/или увеличение селективности процессов служат основными стимулами для перехода от реактора периодического действия к проточному микрореактору. Однако промышленное применение микрореакторов с каталитическими покрытиями требует разработки методов масштабирования – переноса условий синтеза с одной подложки на синтез на нескольких десятках подложек такого же или большего размера. Плохая воспроизводимость синтеза гетерогенных катализаторов – наиболее весомое препятствие на пути внедрения каталитических микрореакторов в промышленность.

Анализ литературных источников показывает, что в настоящий момент актуальными являются исследования, направленные на разработку аддитивных технологий переработки биомассы с использованием возможностей гетерогенного катализа, в частности, высокоэффективных каталитических систем на основе рутения, катализаторов с магнитными свойствами; с использованием микрореакторных технологий, ультразвуковой обработки сырья, а также суб- и сверхкритических

флюидов. Актуальность новых высокоэффективных и экологически чистых способов получения химикатов и биотоплива из непищевого, возобновляемого и дешёвого сырья (такого как лигноцеллюлозная биомасса) будет только возрастать по мере истощения запасов углеводородных ископаемых и перемещения основных районов нефте- и газодобычи в труднодоступные места Земного шара.

В рамках выполнения работ по проекту РФФ 15-13-20015 разработаны новые методы синтеза наноструктурированных гетерогенных каталитических систем на основе рутения и гетерогенных носителей: оксида алюминия, диоксида кремния, углеродных носителей и сверхсшитого полистирола. Проведено исследование влияния концентрации прекурсора на условия импрегнирования и формирования каталитических наночастиц при последующем восстановлении прекурсора в зависимости от природы мезопористой матрицы.

Получены экспериментальные образцы рутениевых катализаторов на носителях различного типа. Данные физико-химических исследований металлосодержащих наночастиц, стабилизированных в мезопористых матрицах, подтверждают, что процесс формирования и роста наночастиц рутения в твердых полимерных матрицах зависит от природы самого носителя (от химической структуры и пористости), природы исходного соединения металла, а также условий синтеза: растворителя, присутствия щелочного реагента (соответственно рН среды), температуры и др.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-20015.**

#### Публикации по гранту

- [1] Esfir M. Sulman, Valentina G. Matveeva, Mikchail G. Sulman, Irina P. Shkileva, WSEAS Transactions on Environment and Development, 2015, 11, 163.
- [2] Valentina G. Matveeva, Esther M. Sulman, Oleg V. Manaenkov, Anastasia E. Filatova, Olga V. Kislitsa, Alexander I. Sidorov, Valentin Yu. Doluda, Mikhail G. Sulman, WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine, 2015, 12, 51.
- [3] А.А. Степачева, Е.И. Шиманская, Е.С. Мигунова, В.Н. Сапунов, В.Г. Матвеева, А.М. Сульман, В.Ю. Долуда, Е.В. Ребров, Научно-технический вестник Поволжья, 2015, 5, 79.
- [4] В.А. Стригина, В.Ю. Долуда, В.Г. Матвеева, А.С. Скворцов, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман, Е.В. Ребров, Научно-технический вестник Поволжья, 2015, 5, 82.
- [5] В.П. Молчанов, Е.В. Ребров, М.Е. Григорьев, И.П. Шкилева, О.В. Матвеева, Научно-технический вестник Поволжья, 2015, 5, 70.
- [6] Е.И. Шиманская, А.А. Степачева, Ю.В. Луговой, Э.М. Сульман, А.Е. Филатова, М.Г. Сульман, Е.В. Ребров, Научно-технический вестник Поволжья, 2015, 5, 99.

## 3D-Печать для синтетической органической химии

*Гордеев Е.Г., Дегтярева Е.С.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: gordeev\_e@ioc.ac.ru

Многообразие направлений и методов современного органического синтеза часто ставят перед необходимостью создания уникального и сложного химического оборудования, производство которого в повседневной лабораторной практике классическими методами либо сопряжено со значительными трудностями и затратами, либо вообще невозможно.

В последнее время бурное развитие получили методы аддитивного производства или так называемой трехмерной (3D) печати. Общей чертой этих методов является создание изделия в результате наложения друг на друга тонких слоев материала: пластика, металла или даже стекла. То есть изделие складывается из тонких сечений, формируемых на основании его трехмерной компьютерной модели. В результате этого аддитивные методы пригодны для быстрого создания изделий любой сложности, в том числе с внутренними каналами и полостями различной формы. Это открывает широкие возможности для создания химического оборудования в лаборатории, проектируемого самими исследователями с учетом особенностей конкретного эксперимента. Наиболее простой и широкодоступной технологией трехмерной печати является метод послойного наплавления (Fused deposition modeling - FDM), чаще всего реализуемый для наплавления термопластичного полимера.



**Рис. 1.** Образцы типового лабораторного оборудования, созданного методом FDM-печати, и используемого в повседневной лабораторной практике.

В рамках настоящего проекта был исследован целый ряд разнообразных химических превращений, включая конверсию биомассы в ионных жидкостях [1], реакцию гидротииолирования алкинов [2], кросс-сочетание с образованием связи C-S [3], активацию тройной связи ацетиленовых углеводородов [4] и ряд других. Основная направленность работ связана совершенствованием

процедуры органического синтеза для получения молекулярных и гибридных систем [5]

На настоящий момент проведено исследование устойчивости FDM-лабораторной посуды, изготовленной из различных типов пластиков, в наиболее распространенных растворителях, и установлен ряд эксплуатационной пригодности пластиков для химического эксперимента PP > PLA > ABS > PETG [6]. Выполнено изучение герметичности пластиковых изделий, показаны особенности их поведения под действием избыточного давления с учетом их слоистой структуры. Продемонстрирована возможность успешного применения FDM-посуды для проведения каталитических реакций кросс-сочетания *n*-бромтолуола с фенилбороновой кислотой (катализатор Pd(OAc)<sub>2</sub>) и гидротииолирования алкинов (катализатор Ni(acac)<sub>2</sub>).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.

Публикации по гранту

[1] Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2161 (doi: 10.1002/anie.201510090).

[2] Degtyareva E.S., Burykina J.V., Fakhrutdinov A.N., Gordeev E.G., Khrustalev V.N., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, 2015, 5, 7208 (doi: 10.1021/acscatal.5b01815).

[3] Panova Y.S., Kashin A.S., Vorobev M.G., Degtyareva E.S., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, 2016, 6, 3637 (doi: 10.1021/acscatal.6b00337).

[4] Zaleskiy S.S., Khrustalev V.N., Kostukovich A.Yu., Ananikov V.P., *Organometallics*, 2015, 34, 5214 (doi: 10.1021/acs.organomet.5b00210).

[5] Ananikov V.P., Khokhlova E.A., Egorov M.P., Shakharov A.M., Zlotin S.G., Kucherov A.V., Kustov L.M., Gening M.L., Nifantiev N.E., *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 75, (doi: 10.1016/j.mencom.2015.03.001).

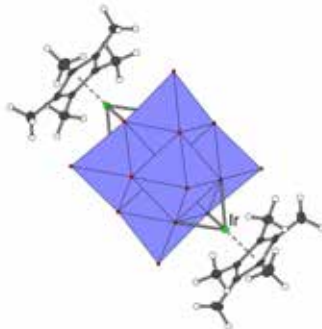
[6] Гордеев Е.Г., Дегтярева Е.С., Анаников В.П., *Известия АН. Сер. хим.*, 2016, в печати.

## Координационная химия полиоксониобатов и танталатов

Соколов М.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
 Проспект Лаврентьева 3, 630090, Новосибирск

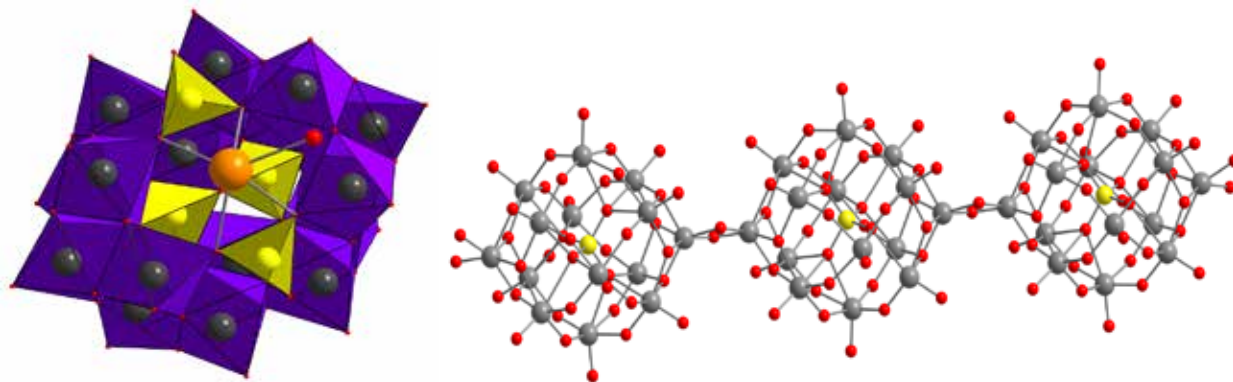
Реакция гексаметаллатов  $[M_6O_{19}]^{8-}$  ( $M = Nb, Ta$ ) с  $[Cr^*IrCl_2]_2$  в стехиометрии  $[M_6O_{19}]^{8-}/\{Cr^*Ir\}^{2+}$  1:2 приводит к образованию жёлтых растворов из которых с умеренными выходами были выделены кристаллические комплексы состава  $C_4[trans-\{Cr^*Ir\}_2M_6O_{19}]xH_2O$  ( $C = Na, M = Nb, x = 22$ ;  $C = K, M = Nb, x = 22$ ;  $C = Na, M = Ta, x = 24$ ) (рис. 2).



**Рис. 1.** Общее строение аниона  $[trans-\{Cr^*Ir\}_2M_6O_{19}]^{4-}$  ( $M = Nb, Ta$ )

При мольном соотношении  $[M_6O_{19}]^{8-}/\{Cr^*Ir\}^{2+}$  1:1 в аналогичных условиях были выделены два типа продуктов. В случае ниобия образуется является смесь комплексов 1:1 и 1:2 с преобладанием первого (около 90%). Комплекс 1:1 образует димер  $[\{Cr^*IrNb_6O_{18}\}_2(O)]^{10-}$ , который выделен в составе комплекса  $Na_8[H_2\{Cr^*IrNb_6O_{18}\}_2(O)] \cdot 47H_2O$ . Стоит отметить, что такой процесс димеризации никогда не наблюдался для свободного гексаниобата. В растворе происходит распад димера с образованием  $[\{Cr^*Ir\}Ta_6O_{19}]^{6-}$ . При координации  $\{Cr^*Ir\}^{2+}$  к гексатанталату нам удалось выделить и структурно охарактеризовать комплекс состава  $Na_6[\{Cr^*Ir\}Ta_6O_{19}] \cdot 27H_2O$ , который был выделен и полностью охарактеризован. Причины столь разного поведения гексаниобата и танталата неясны.

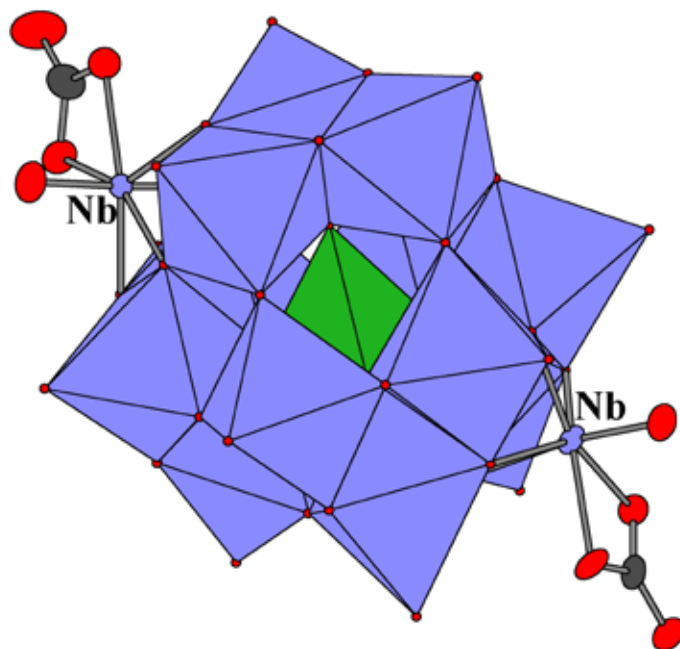
В ходе выполнения проекта были разработаны новые методы синтеза анионов типа Кеггина  $[XNb_{12}O_{40}]^n$  и родственному ему аниону  $[Si_4Nb_{16}O_{56}]^{16-}$ , исходя из гексаниобатов. Был разработан метод синтеза, который позволяет нарабатывать  $[Si_4Nb_{16}O_{56}]^{16-}$  (рис. 2, слева) в виде калиевых солей:  $K_9H_7[Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 27H_2O$  при использовании  $Na_2SiO_3$  и  $K_{14}H_2[Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 27H_2O$  при использовании  $Ph_2Si(OH)_2$  в качестве источников кремния. Показано, что при увеличении времени реакции происходит перестройка этого аниона в бесконечные цепочки из анионов Кеггина, связанные через ниобильные мостики. Этот продукт был выделен и охарактеризован методом РСА  $K_{10}[Nb_2O_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$  (рис. 2, справа).



**Рис. 2.** Строение  $[Si_4Nb_{16}O_{56}]^{16-}$  (слева, тетраэдры  $\{SiO_4\}$  показаны жёлтым, катион калия, закрывающий лауну показан оранжевым) и бесконечных цепочек из анионов Кеггина в структуре  $K_{10}[Nb_2O_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$  (справа, атомы кремния показаны жёлтым, ниобия серым).



Другим удобным строительным блоком для развития химии анионов типа Кеггина оказался  $\{VO_4\}$ . Термолиз калиевой соли гексаниобата в присутствии ванадата приводит к образованию уникального аниона  $[K@V_4Nb_{24}O_{76}]^{11-}$ , содержащий уникальные фрагменты, в которых ниобий имеет КЧ 7. В отсутствие ионов  $K^+$  в растворе получен другой продукт —  $Na_9H_4[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2] \cdot 34H_2O$  (рис. 3), который представляет собой анион типа Кеггина с двумя дополнительными фрагментами  $\{NbO(CO_3)\}^+$ , в которых ниобий имеет КЧ 7 (карбонат координирован бидентатно, 4 оксидных лиганда от аниона и Nb=O группировка).



**Рис. 3.** Строение аниона  $[V Nb_{14} O_{42} (CO_3)_2]^{13-}$

Изучено взаимодействие  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2 c K_{10}[Nb_2O_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$  и  $Na_9H_4[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2] \cdot 34H_2O$ . Показано, что при этом происходит координация четырех арен-рутениевых фрагментов к додеканиобатным анионам Кеггиновской структуры с образованием  $[\{(C_6H_6)Ru\}_4 SiNb_{12}O_{40}]^{8-}$  и  $[\{(C_6H_6)Ru\}_4 SiNb_{12}O_{40}]^{7-}$ , соответственно.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта 14-13-00645.

## Металлопрототируемые и металлокатализируемые превращения изоцианидов

*Боярский В. П., Кукушкин В. Ю.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии.  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9;  
эл. почта: v.boiarskii@spbu.ru

Задачей настоящего проекта являлось исследование металлопрототируемых и металлокатализируемых реакций изоцианидов. Масштаб проекта определялся не только поиском разнообразных реакций субстратов CNR, приводящих к генерированию неизвестных ранее структурных типов соединений, но и выявлением полезных каталитических свойств как у изоцианидных металлосодержащих прекурсоров, так и полученных на их основе металлокомплексов. Новизна проводимых исследований заключается в обнаружении неизвестных типов химических превращений, а также в выявлении значимых каталитических свойств у изоцианидных металлокомплексов и их производных, в частности, диамино- или аминок(имино)карбенов.

В ходе выполнения проекта было проведено комплексное и систематическое исследование металлопрототируемых реакций изоцианидных субстратов с различными типами нуклеофилов. При этом были разработаны новые синтетические подходы получения металлосвязанных ациклических карбенов, оптимизированы условия синтеза и выявлены наиболее эффективные способы активации молекул в реакциях сочетания как на экспериментальном, так и на теоретическом уровнях. Также была изучена каталитическая активность исходных изоцианидных комплексов в сравнении с полученными на их основе ациклическими и гетероциклическими карбеновыми системами в а) реакциях гидросилилирования ненасыщенных субстратов, в том числе в каталитической вулканизации винильных и кремнийгидридных полимеров с образованием силоксановых композиций (силиконовых резин), имеющих широкий спектр практического использования; б) разнообразных реакциях кросс-сочетания (в том числе в варианте асимметрического катализа с участием хиральных комплексов металлов), протекающих с образованием связей C–X (X = C, N, O). Были получены следующие научные результаты:

- Обобщены в виде аналитического обзора в высокорейтинговом научном журнале имеющиеся в литературе данные по металлопрототируемым и металлокатализируемым реакциям изоцианидов;
- Продемонстрирована возможность обратимого хелатирования в ациклическом диаминокарбеновом комплексе палладия, содержащем гидразидный фрагмент;
- Методом металлопрототируемого взаимодействия изоцианидов с эфирами аминокислот синтезированы хиральные ациклические диаминокарбеновые комплексы;
- Проведено теоретическое исследование структуры и конформационного равновесия для ациклических диаминокарбеновых лигандов в комплексах Pd(II);
- Синтезирован ациклический диаминокарбеновый комплекс палладия, имеющий в своем составе триэтоксисилановый фрагмент, который способен обеспечить иммобилизацию карбеновых комплексов на силикагеле;
- Синтезирован новый вид изоцианидов, содержащих дифенилацетоксильный заместитель;
- Комбинацией анализа колебательных спектров и методов DFT и HSAB проведено теоретическое исследование 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к изоцианидам, координированным переходными металлами;
- Изучены особенности взаимодействия фенилендиаминов, *орто*-аминофенола и *орто*-аминобензилового спирта с *бис*(изоцианидными) комплексами Pd(II). При этом продемонстрировано влияние изомерной структуры *N*-нуклеофила на тип диаминокарбенового лиганда, образующегося в результате металлопрототируемого взаимодействия;
- Разработаны двухкомпонентные каталитические системы на основе комплексов платины(II) и

- платины(0) для гидросилилирования полисилоксанов;
- Разработана каталитическая система для проведения «безмедной» реакции Соногаширы, исследован механизм ее действия;
  - Показана возможность катализа реакции Сузуки ациклическими диаминокарбеновыми комплексами палладия, полученными *in situ*.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-43-00017.**

#### Публикации по гранту

1. Boyarskiy V. P., Bokach N. A., Luzyanin K. V., Kukushkin V. Yu., Chem. Rev., 2015, 115, 2698 (doi: 10.1021/cr500380d).
2. Timofeeva S. A., Kinzhalov M. A., Valishina E. A., Luzyanin K. V., Boyarskiy V. P., Buslaeva T. M., Haukka M., Kukushkin V. Yu., J. Catalysis, 2015, 329, 449 (doi: 10.1016/j.jcat.2015.06.001).
3. Anisimova T. B., Guedes da Silva M. F. C., Kukushkin V. Yu., Pombeiro A. J. L., Luzyanin K. V., Dalton Trans., 2014, 43, 15861 (doi: 10.1039/C4DT01917B).
4. Rassadin V. A., Yakimanskiy A. A., Eliseenkov E. V., Boyarskiy V. P., Inorg. Chem. Comm., 2015, 61, 21 (doi: 10.1016/j.inoche.2015.08.008).
5. Kinzhalov M. A., Timofeeva S. A., Luzyanin K. V., Boyarskiy V. P., Yakimanskiy A. A., Haukka M., Kukushkin V. Yu., Organometallics, 2016, 35, 218 (doi: 10.1021/acs.organomet.5b00936).
6. Palmucci J., Mahmudov K.T., Guedes da Silva M.F.C., Marchetti F., Pettinari C., Petrelli D., Vitali L. A., Quassinti L., Bramucci M., Lupidi G., Pombeiro A.J.L., RSC Advances, 2016, 6, 4237 (doi: 10.1039/C5RA20157H).
7. Novikov A. S., J. Organomet. Chem., 2015, 797, 8 (doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.07.024).

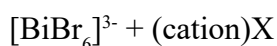
## Галогенидные и полигалогенидные комплексы Bi (III): от новых структурных типов к новым свойствам

*Адонин С.А., Соколов М.Н., Федин В.П.*

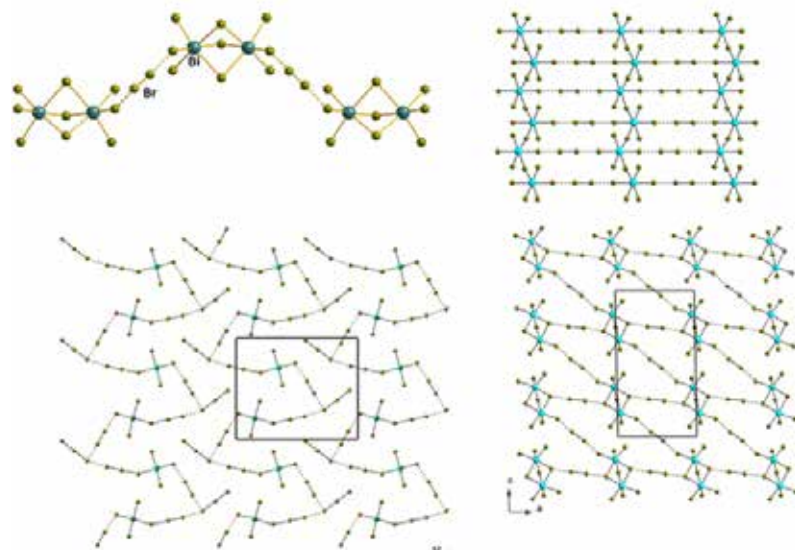
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Проспект Лаврентьева 3, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: adonin@niic.nsc.ru

Полиядерные галогенидные комплексы постпереходных металлов привлекают внимание химиков-неоргаников на протяжении более чем 100 лет. В последнее время интерес обусловлен рядом привлекательных физических свойств, которыми обладают соединения данного типа: люминесценция, термо- и фотохромизм, а также полупроводниковые свойства, характерные для йодометаллатов и определяющие возможность их использования в качестве компонентов солнечных батарей. Несмотря на рост числа публикаций по данной тематике, можно утверждать, что в данной области до сих пор присутствует ряд нерешенных проблем. Одна из них – разработка методов направленного синтеза соединений с определенной структурой анионной части и поиск корреляций между условиями синтеза (в т.ч. природой вводимого в реакцию катиона и используемого растворителя) и строением образующегося комплекса [1].

В рамках настоящего исследования нами был исследован ряд галогенидных комплексов висмута (ПГВ) и изучены их физико-химические свойства. Показано, что при получении хлоро- и бромовисмутатов с использованием HX (X = Cl, Br) одновременно в качестве растворителя и источника галогенид-аниона чаще всего образуются биядерные анионы типа  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  и  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ , реже – 1D-полимерные  $\{\text{BiX}_4\}_n$ . Для соединений, содержащих ароматические катионы (производные замещенных пиридинов и полипиридинов) характерны люминесцентные свойства, при этом интенсивность люминесценции хлоридных комплексов всегда выше, чем для бромидных [2-5]. Впервые показано, что для хлоровисмутатов в ряде случаев может наблюдаться сольватохромизм (сдвиг максимума эмиссии и/или значительное изменение ее интенсивности с изменением сольватного состава), причем процесс десольватации и сопутствующего изменения оптических свойств может быть как необратимым [2], так и обратимым [3].



в 2M HBr, содержащей растворенный  $\text{Br}_2$ , могут образовываться полимерные полибромидные комплексы, в которых нейтральные фрагменты  $\{\text{Br}_2\}$  оказываются связаны супрамолекулярными контактами с бромид-ионами, координированными к Bi, образуя, таким образом, полимерные лиганды типа  $\{\text{Br}_x\}^y$ . Структура формирующегося аниона зависит от природы используемого катиона; на данный момент нами установлено 4 структурных типа полибромидов. Тип 1 образуется в случае  $\text{cation} = \text{PyH}^+$ , 4-MePyH<sup>+</sup>, N-MePy<sup>+</sup>, TEA (тетраэтиламмоний), тип 2 – для  $\text{H}_2\text{bpe}$  (1,2-бис(4-пиридил)этан) и  $\text{H}_2\text{bpr}$  (1,3-бис(4-пиридил)пропан), тип 3 – для 1,4-бис(пиридил)бутана, тип 4 – для N-EtPy<sup>+</sup> (Рис. 1) [6, 7]. Соотношение “ $\text{Br}_2/\text{Bi}$ ” варьируется в пределах от 0,5 (тип 1) до 3 (тип 3). Полибромидные комплексы отличаются сравнительно высокой термической стабильностью (до 150°C) и не теряют бром при вакуумировании [6]. Вместе с тем они обладают способностью выступать в роли региоселективных бромлирующих агентов по отношению к органическим субстратам, в частности, к алкенам [8]. Во всех случаях наблюдается высокая селективность по отношению к аллиловым спиртам [8].



**Рис. 1.** Строение полибромидных комплексов Vi(III). Слева направо и сверху вниз: типы 1,2,3 и 4. Во всех случаях отображена только анионная часть структуры

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00013.

Публикации по гранту

- [1] Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 312, 1 (doi: 10.1016/j.ccr.2015.10.010).
- [2] Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P., *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, 54, 89 (doi: 10.1016/j.inoche.2015.02.020).
- [3] Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P., *New J. Chem.*, 2015, 39, 5529 (doi: 10.1039/C5NJ00889A).
- [4] Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Polyhedron*, 2015, 98, 1 (doi: 10.1016/j.poly.2015.05.041).
- [5] Adonin S.A., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 450, 232 (doi: 10.1016/j.ica.2016.06.010).
- [6] Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Dalton Trans.* 2016, 45, 3691 (doi: 10.1039/C5DT04464B).
- [7] Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5061 (doi: 10.1039/C6CC01704E).
- [8] Adonin S.A., Perekalin D.S., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., *RSC Adv.*, 2016, 6, 62011 (doi: 10.1039/C6RA10109G).

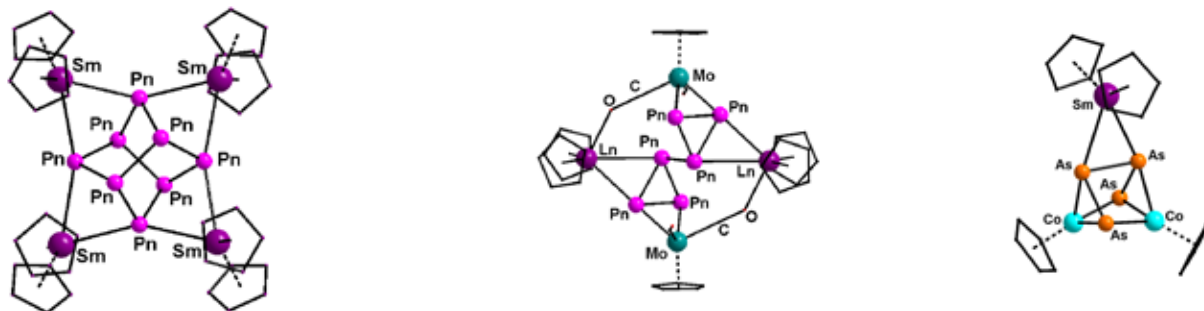
**Гомо- и гетерометаллические пниктидные комплексы лантаноидов***Конченко С.Н., Федин В.П.*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева 3,  
г. Новосибирск, 630090; эл. почта: konch@niic.nsc.ru

На сегодняшний день химия координационных соединений лантаноидов (Ln) – это, в основном, химия комплексов O- и N-донорными лигандами. Они составляют более 80% молекулярных комплексов Ln. Доля остальных элементов 15-17 групп составляет примерно 12%, из них лишь 2% не содержит связи Ln-O. Поэтому комплексы Ln с лигандами, имеющими донорные атомы 15 и 16 групп 3-6 периодов, до сих пор считаются «нетрадиционными», что особенно верно для гомо- и гетерометаллических пниктидов и халькогенидов с наиболее тяжелыми элементами 15 и 16 групп: As, Sb, Bi, Se, Te. В то же время интерес к таким соединениям, в особенности, гетерометаллическим, растет. Он связан с уникальными химическими и физическими свойствами, обусловленными сочетанием «высокоионного» металла и «высококовалентного лиганда». Результатом такого сочетания являются уникальные электронные свойства и неожиданные структурные мотивы; некоторые пниктидные комплексы проявляют свойства мономолекулярных магнетиков (SMM). Все это делает актуальной задачу развития химии пниктидных комплексов лантаноидов.

В данном сообщении дается обзор и сопоставление результатов, полученных в области синтеза и изучения свойств пниктидных комплексов Ln [1-3].

Представленная химия может быть кратко охарактеризована как восстановление комплексами Ln(II) органических и неорганических соединений элементов 15 (Pn) группы, а также полипниктидных комплексов *d*-металлов, приводящее к образованию уникальных соединений лантаноидов, в которых присутствуют связи Ln-Pn, а также неожиданным превращениям полипниктидных лигандов в координационной сфере металлов. Некоторые примеры полученных соединений представлены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Примеры гомо- и гетерометаллических комплексов, содержащих связи Ln-Pn (Ln = Sm, Yb; Pn = P, As, Sb).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00013.

Публикации по гранту

[1] Arleth N., Gamer M.T., Köppe R., Konchenko S.N., Fleischmann M., Scheer M., Roesky P.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 1557 (doi: 10.1002/anie.201509749).

[2] Arleth N., Gamer M.T., Köppe, Pushkarevsky N.A., Konchenko S.N., Fleischmann M., Bodensteiner M., Scheer M., Roesky P.W., *Chem. Sci.*, 2015, 6, 7179 (doi: 10.1039/c5sc02252e).

[3] Schoo Ch., Bestgen S., Schmidt M., Konchenko S.N., Scheer M., Roesky P.W., *Chem. Comm.*, 2016, in press.

## Функционализированные каликсарены как экстрагенты для выделения долгоживущих радионуклидов из жидких щелочных высокоактивных отходов

Смирнов И.В.

Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск, пр. Победы, 48  
эл. почта: igor.smirnov.kri@gmail.com

Выделение долгоживущих радионуклидов из жидких высокоактивных отходов (ВАО) от переработки облученного урана с последующей иммобилизацией и захоронением существенно снижает радиоэкологические риски в атомной промышленности. На ПО "Маяк" до сих пор хранится 18000 м<sup>3</sup> щелочных ВАО образовавшихся в ходе реализации Атомного проекта СССР. Для выделения долгоживущих радионуклидов цезия, актинидов и стронция из щелочных ВАО с высоким содержанием мы предложили использовать макрогетероциклические экстрагенты – функционализированные каликсарены. Широкому использованию этих соединений препятствовала низкая растворимость в органических растворителях и сложность синтеза.

В рамках нашего проекта были разработаны новые синтетические подходы, наработаны и исследованы каликс[8]арены и тиакаликс[4]арены, содержащие различные заместители в верхнем ободе или в гидроксильных группах нижнего обода. Все исследованные каликс[8]арены достаточно эффективно извлекают из сильнощелочных сред цезий, америций и стронций [1]. Введение изононильных групп в верхний обод каликс[8]аренов существенно повышает растворимость, но экстракционная способность при этом падает [2]. Возможной причиной является различная степень агрегации экстрагента в органической фазе: третбутилкаликс[8]арен сильно агрегирован, а изононилкаликс[8]арен присутствует в мономерной форме. Перспективным вариантом функционализации каликс[8]аренов оказалось частичное замещение гидроксильных групп или подбор оптимального соотношения третбутильных и изононильных групп в верхнем ободе, обеспечивающем увеличение растворимости без снижения экстракционной способности.

Тиакаликс[4]арены оказались чрезвычайно эффективными экстрагентами америция (III) из карбонатно-щелочных сред: для 99% извлечения можно использовать 0,0002 М растворы третбутилтиакаликс[4]арена [2]. Но цезий тиакаликсаренами практически не экстрагируется. Изучена радиационная устойчивость третбутилтиакаликс[4]арена и установлена сильная зависимость скорости радиационной дегградации от вида органического растворителя – в тетрахлорэтилене полный распад тиакаликсарена происходит уже при поглощенной дозе 50 кГр, а в м-нитробензотрифториде минимальные изменения появляются при 200 кГр.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-20017**

Публикации по гранту

[1] И.В. Смирнов, Е.С. Степанова, А.Б. Драпайло, В. И. Кальченко // Экстракция америция и европия функционализированными каликсаренами из щелочных сред, Радиохимия, 2016, Т. 58, № 1, С. 40 - 48.

[2] И.В. Смирнов, Е.С. Степанова, М.Ю. Тюпина и др. // Экстракция цезия и америция п-алкилкаликс[8]аренами из щелочных сред, Радиохимия, 2016, Т. 58, № 4, С. 329 - 335.

[3] И.В. Смирнов, М.Д. Караван, Е.С. Степанова, В. И. Кальченко // Экстракция америция и европия функционализированными тиакаликс[4]аренами из щелочных сред, Радиохимия, 2016, Т. 58, № 6, (в печати).

## Катализируемые супероснованиями каскадные реакции ацетиленов с кетонами: одnoreакторные синтезы новых функционализированных карбо- и гетероциклических систем

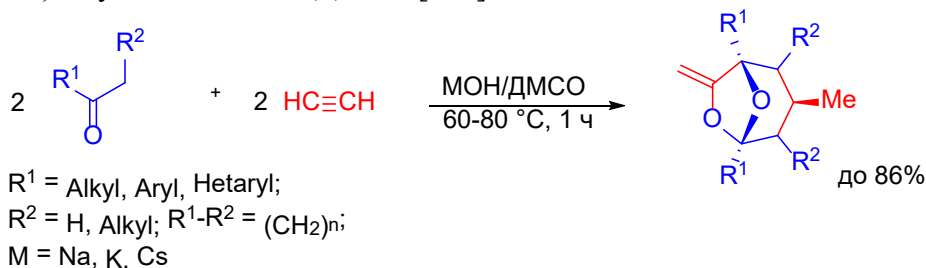
Трофимов Б.А., Шмидт Е.Ю.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, г. Иркутск, 664033,  
эл. почта: LSCHMIDT@irioch.irk.ru

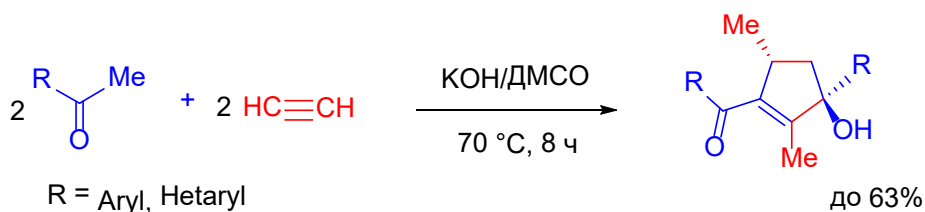
В рамках выполнения проекта открыты и систематически развиты новые основно-каталитические каскадные реакции ацетиленов с кетонами, сопровождающиеся образованием нескольких углерод-углеродных связей и приводящих к высоко функционализированным карбо- и гетероциклическим системам, близких по структуре к природным антибиотикам, феромонам и метаболитам живых организмов. Ключевая роль в этих реакциях принадлежит ацетиленам и их двойственной природе, а именно, их способности в присутствии супероснований попеременно выступать в качестве как электрофилов, так и нуклеофилов.

Рассматриваются следующие группы новых реакций самосборки сложных органических молекул с участием ацетиленов и кетонов под действием супероснований.

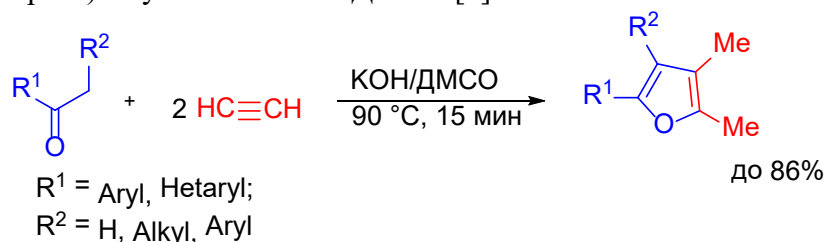
Стереоселективная самоорганизация ацетилена и кетонов в 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октаны (аналоги феромонов насекомых семейства фронталина, метаболитов живых организмов) в суспензии  $\text{MOH/DMCO}$  [1, 2].



Стереоселективная самоорганизация ацетилена и кетонов в функционализированные циклопентены (структурные элементы противораковых и анти-ВИЧ препаратов) в суспензии  $\text{KOH/DMCO}$  [3, 4].

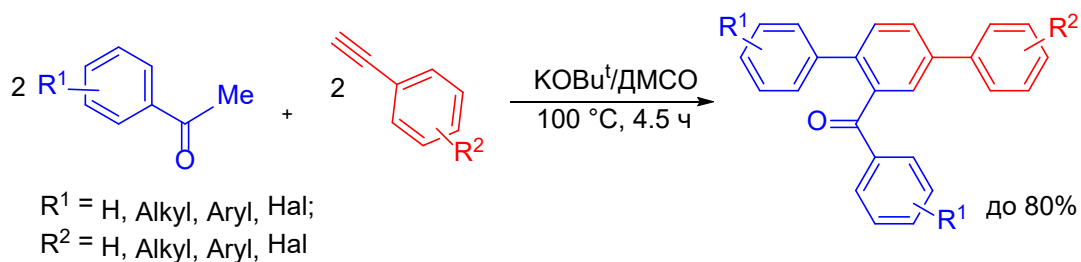


Самоорганизация ацетилена и кетонов в полизамещенные фураны (прекурсоры противораковых лекарств) в суспензии  $\text{KOH/DMCO}$  [5].



Самоорганизация арилацетиленов и кетонов в ацилтерфенилы (аналоги цитостатиков и иммунодепрессантов) в системе  $\text{KOBu}^t/\text{DMCO}$  [6].





Полученные результаты способствуют углублению фундаментальных знаний о методах формирования углерод-углеродных связей, развитию атом-экономных, экологичных и энергосберегающих технологий для направленного синтеза лекарств и их прекурсоров (учитывая промышленную доступность исходных реагентов и катализаторов, а также легкость масштабирования открытых реакций).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00588.**

Публикации по гранту

- [1] Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Trofimov B.A., Tetrahedron, 2016, 72, 4510 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2016.06.010>).
- [2] Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Trofimov B.A., Arkivoc, 2015, vii, 145 (DOI: <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.302>).
- [3] Schmidt E.Yu., Trofimov B.A., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Protzok N.I., Gatilov Y.V., Org. Lett., 2014, 16, 4040 (DOI: [dx.doi.org/10.1021/ol501881e](http://dx.doi.org/10.1021/ol501881e)).
- [4] Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Mendeleev Commun., 2015, 25, 17 (DOI: [10.1016/j.mencom.2015.01.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2015.01.005)).
- [5] Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Trofimov B.A., Chem. Eur. J., 2015, 21, 15944 (DOI: [10.1002/chem.201503256](http://dx.doi.org/10.1002/chem.201503256)).
- [6] Schmidt E.Yu., Ivanova E.V., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Semenova N.V., Vashchenko A.V., Trofimov B.A., Org. Lett., 2016, 18, 2158 (DOI: [10.1021/acs.orglett.6b00782](http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.6b00782)).

## Тиакаликс[4]арены и их функциональные производные как эффективные молекулярные строительные блоки для получения новых кристаллических материалов

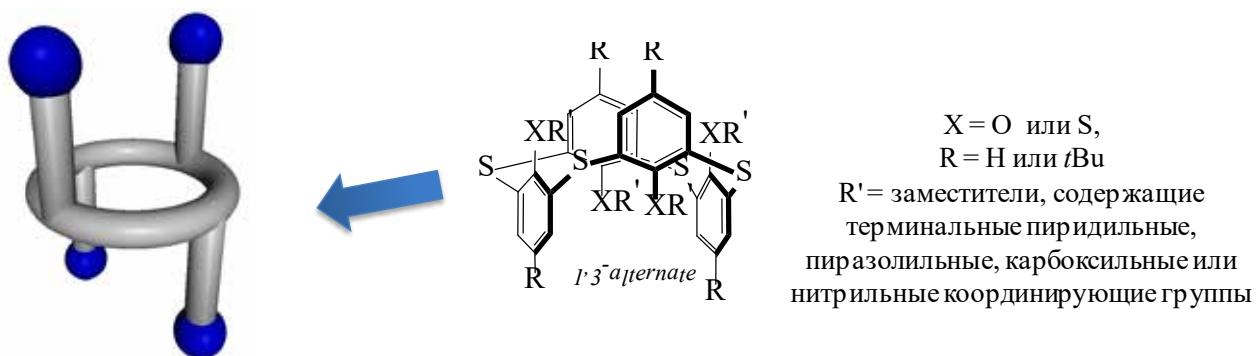
*Овсянников А.С.,<sup>а,б</sup> Соловьева С.Е.,<sup>а,б</sup> Антипин И.С.,<sup>а,б</sup> Коновалов А.И.,<sup>а,б</sup>*

<sup>а</sup>Казанский (приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008; эл. почта: osaalex2007@rambler.ru

<sup>б</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Арбузова 8, Казань, 420088

Химия твёрдофазных молекулярных сеток (координационных полимеров, водородносвязанных сеток), образованных в результате контролируемой «самосборки» комплементарных молекулярных строительных блоков (тектонов), за последние 20 лет получила значительное развитие, что обусловлено постоянно растущим интересом к данному типу материалов с точки зрения их прикладного значения. Зная закономерности образования молекулярных сеток в кристаллической фазе, тем самым, контролируя процесс их молекулярной «самосборки», можно получать материалы с заданными свойствами, включая фотофизические (люминесценция), магнитные (парамагнетики, ферромагнетики), электропроводные свойства (полупроводники), а также пористость (адсорбенты для хранения и разделения газов, жидкостей).

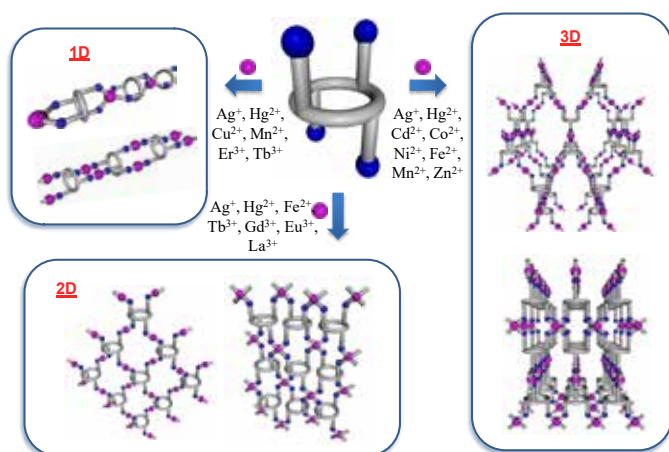
Для выполнения данного проекта в качестве объектов исследования были выбраны производные макроциклического соединения тиакаликс[4]арена, зафиксированные в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* (рис. 1). Данная стереоизомерная форма тиакаликс[4]арена является наиболее подходящей для дизайна и создания протяжённых структур в кристаллической фазе, благодаря тетраэдрическому расположению координирующих центров заместителей, что позволяет получать молекулярные структуры различной размерности, в особенности, наиболее привлекательные с точки зрения изучения адсорбционной способности, 3D алмазоподобные структуры.



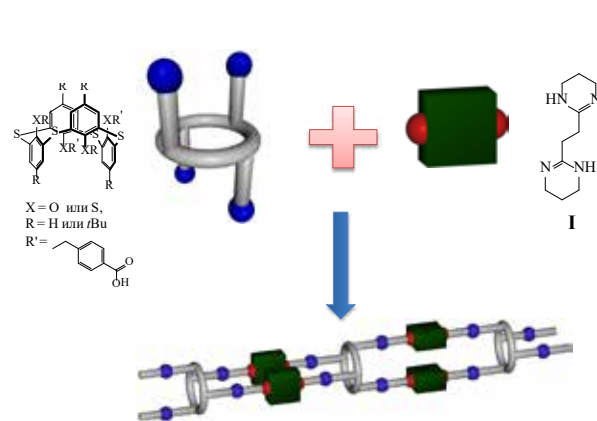
**Рис. 1.** Тетраэдрическое расположение координирующих центров (выделено синим цветом) в молекуле функционального производного тиакаликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*.

В рамках выполнения проекта были синтезированы серии 1D-3D координационных полимеров производных тиакаликс[4]арена (с пиридилными, нитрильными, пиразолильными, карбоксильными группам нижнего обода), зафиксированных в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, с различными катионами переходных металлов, а также лантанидов, выступающих в роли линейных, тригональных или тетрагональных металлоконнекторов (рис. 2). В частности, были получены серии координационных сеток на основе катионов Ag(I) [1, 2], Hg(II) [3], Fe(II) [4]. В результате было установлено, что искажение тетраэдрической геометрии органического тектона, а также увеличение гибкости заместителя, соединяющего координирующие группы с платформой тиакаликс[4]арена и удаление объемных *трет*-бутильных групп с верхнего обода макроцикла ведут, как правило, к снижению размерности координационных полимеров. В то же время участие

атомов серы в координации с катионами металлов ведёт к усложнению структуры и, как следствие, увеличению размерности координационного полимера. Использование катионов Ln (III) (Ln= Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb, Er) в качестве металлоконнекторов при связывании карбоксильных производных тиакаликс[4]арена привело к получению 1D-3D структур, в которых наблюдается люминесценция, соответствующая люминесценции входящих в их состав катионов металлов в растворе. Предварительные исследования показали, возможность допирования полученных соединений в различных пропорциях другими катионами лантанидов, что открывает перспективы для получения новых LED-устройств с богатыми спектральными характеристиками.



**Рис. 2.** Схематическое представление структур 1D-3D координационных полимеров производных тиакаликс[4]арена с катионами металлов.



**Рис. 3.** Схематическое представление образования молекулярных трубок карбоксильных производных тиакаликс[4]арена с бисамидином I.

Помимо координационных полимеров в ходе выполнения проекта были получены серии водородносвязанных молекулярных трубок (рис. 3) на основе ряда карбоксильных производных тиакаликс[4]арена с бисамидином I, структура которого пространственно адаптирована для распознавания карбоксильных групп, выполняющего, тем самым, роль линейного линкера.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-30006.

Публикации по гранту

- [1] A. S. Ovsyannikov, M. H. Noamane, R. Abidi, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini *CrystEngComm* 2016, 18, 691-703 (doi: 10.1039/C5CE02310F)
- [2] A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, *RussChemBull.*, 2015, 64, 1955 (doi: 10.1007/s11172-015-1099-8)
- [3] A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, *Macroheterocycles*, 2016, 9, 17-22 (doi: 10.6060/mhc151196o).
- [4] A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, *Macroheterocycles*, 2015, 8, 113-119 (doi: 10.6060/mhc150768s)
- [5] R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska and S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16, 5084–5090 (doi: 10.1021/acs.cgd.6b00681)

## Обнаружения продуктов трансформации отравляющих веществ методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии в биологических объектах и объектах окружающей среды

И.В. Рыбальченко<sup>1</sup>, Родин И.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>. Костромской Государственный Технологический Университет, ул. Дзержинского, 17, 156005, Кострома, Россия.

<sup>2</sup>. МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия

Адрес электронной почты: igorrodin@yandex.ru

Конвенция о запрете разработки, производства, хранения и использования химического оружия (КЗХО) вступила в силу 29 апреля 1997. В записке технического секретариата Организации по Запрещению Химического Оружия (ЕС- 42/S/4) указывается, что в КЗХО предусматривается отбор и анализ биомедицинских проб, источником которых являются люди и животные (пробы крови, мочи, кала, тканей и т.д.), при проведении расследований предполагаемого применения химического оружия<sup>1</sup>. Такой анализ имеет целью установить, действительно ли люди или животные, которые, как предполагается, подверглись воздействию боевых отравляющих веществ в ходе нападений с применением химического оружия (ХО), подверглись воздействию отравляющих веществ (ОВ) и, если подверглись, то какими были эти ОВ. В тех случаях, когда доступ к месту предполагаемого применения ХО задерживается или невозможен, анализ биомедицинских проб, взятых у подвергшихся воздействию ОВ людей или животных, может оказаться единственным источником информации.

В данной работе продемонстрированы новые применения метода жидкостной хромато-масс-спектрометрии сочетающего в себе возможность проведения высокоселективного экспрессного разделения полярных, нелетучих продуктов трансформации нервно-паралитических и кожно-нарывных отравляющих веществ и высокую чувствительность обнаружения.

Выбраны условия разделения продуктов разложения зарина, зомана, VX, RVX, люизита и иприта в варианте обращенно-фазовой (ультра)ВЭЖХ-МС(-МС), позволяющие проводить экспрессное обнаружение данных веществ, с использованием которых достигнуты рекордно низкие пределы обнаружения продуктов трансформации зомана, RVX, зарина и VX.

По результатам определения содержания продуктов трансформации ОВ в биологических жидкостях лабораторных крыс после интоксикации нервно-паралитическими ОВ установлен вид распределения концентраций соответствующих продуктов трансформации во времени. Показана высокая ретроспективность разработанных подходов.

В работе впервые представлен экспрессный подход без использования трудоемкой процедуры дериватизации, позволяющий проводить обнаружение и определение продукта трансформации иприта – тиодигликолиевой кислоты – методом ВЭЖХ-МС-МС в водных объектах с пределом обнаружения 0.05 мкг/мл.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-13-10005.**

Публикации по гранту

Rodin I., Braun A., Stavrianidi A., Baygildiev T., Rybalchenko I., Shpigun O. Intern. J. Environm. Analyt. Chem., 2016, 96, 436 (doi: 10.1080/03067319.2016.1160382)

Baygildiev T., Rodin I., Stavrianidi A., Braun A., Lebedev A., Rybalchenko I., Shpigun O. J.Chrom. A, 2016, 1442, 19 (doi: 10.1016/j.chroma.2016.03.001)

Baygildiev T., Braun A., Stavrianidi A., Rodin I., Shpigun O., Rybalchenko I., Ananieva I. Europ. J. Mass Spectr., 2015, 21, 733 (DOI: 10.1255/ejms.1387)

Родин И.А., Браун А. В., Байгильдиев Т. М., Ананьева И. А., Шпигун О. А., Рыбальченко И. В. Масс-спектрометрия, 2015, 12. 2. 100

## **$C_2$ -Симметричные регенерируемые органокатализаторы для синтеза хиральных прекурсоров биологически активных веществ**

*Кучеренко А.С., Лисняк В.Г., Кочетков С.В., Тухватшин Р.Ш., Жданкина Г.М., Злотин С.Г.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,  
119991, Москва, Ленинский проспект 47,  
e-mail: Alexkucherenko@yandex.ru

Асимметрический органокатализ представляет собой способ проведения реакций под действием небольших органических молекул (природных аминокислот, амидов, хиральных 1,2 - диаминов и их производных). Органокаталитический подход имеет несомненные преимущества при получении лекарственных препаратов, поскольку при этом полностью исключается возможность их загрязнения примесями тяжелых металлов. Наиболее изученные органокатализаторы имеют, как правило,  $C_1$ -симметрию и несколько стереоцентров в составе молекул, поэтому их синтез достаточно дорог и трудоемок. Этот факт, по нашему мнению ограничивает их применение для промышленного получения практически важных хиральных соединений. Попытки устранить этот недостаток путем продления срока использования катализаторов за счет нанесения их на различные полимеры оказались неудачными. Решить эту проблему по позволяет иммобилизация полифункциональных  $C_2$ -симметричных органокатализаторов на различные ионные матрицы, которые позволяют управлять свойствами катализаторов и значительно продлевать срок их службы [1].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10470.**

Публикации по гранту.

[1] Kucherenko A.S., Lisnyak V.G., Kostenko A.A., Kochetkov S.V., Zlotin S.G., Org. Biomol. Chem., 2016, DOI: 10.1039/c6ob01606e.

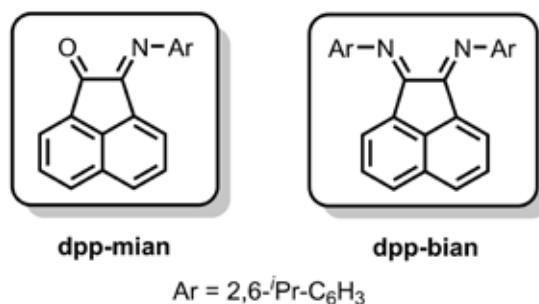
## Комплексы непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций органического синтеза

*Москалев М.В., Федюшкин И.Л., Скатова А.А.*

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Тропинина 49, г. Нижний Новгород, 603137; эл. почта: moskalevmv@iomc.ras.ru

Одной из важнейших задач химии координационных соединений является применение создаваемых молекулярных систем в металлокомплексном катализе. Интенсивное развитие последнего позволило увеличить эффективность многих промышленных процессов, а также вывело на принципиально новый уровень тонкий органический синтез, предоставив возможность модифицировать сложные органические субстраты фактически с атомной точностью. Используемые при этом гомогенные катализаторы, как правило, представлены координационными соединениями переходных металлов, таких как платина, родий, рутений и др., способных участвовать в процессах двухэлектронного окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Однако такие каталитические системы отличаются высокой стоимостью и, в некоторых случаях, токсичностью. Поэтому в последнее время сформировалось достаточно перспективное направление, нацеленное на создание недорогих и малотоксичных катализаторов на основе соединений магния, кальция, алюминия и некоторых других. Развитие данного направления стало возможным благодаря использованию редокс-активных лигандов. Сочетание ионов металлов главных подгрупп с такими лигандами позволяет создать молекулярные комплексы, способные реагировать с органическими и неорганическими субстратами подобно координационным соединениям d-элементов. Это обуславливает высокий потенциал систем «непереходный металл–редокс-активный лиганд» для их применения в катализе органических реакций.

В рамках настоящего проекта был синтезирован ряд новых комплексов магния и галлия, содержащих дианионы редокс-активных лигандов (2,6-диизопропилфенилимино)аценафтенона (dpp-mian) [1] и 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian) [2] (Рис 1.), исследованы продукты взаимодействия этих комплексов с непредельными органическими соединениями.



**Рис. 1.** Редокс-активные лиганды, используемые в синтезе комплексов непереходных металлов, исследуемых в рамках проекта.

Для моноядерного соединения (dpp-bian)Ga(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>) получены и охарактеризованы аддукты с алкинами и енонами [2]. На примере реакций (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) с молекулярным йодом, диоксидом серы, хинонами, бензилиденацетоном и азобензолом продемонстрирована возможность образования новой связи металл–субстрат благодаря вовлечению во взаимодействие электронов редокс-активного лиганда и/или связи металл–металл [3,4]. Также реализован синтез ряда гетерометаллических соединений (dpp-bian)Ga–ML<sub>n</sub> (M = Mo, Ni, Fe, V, W; L = CO, Cp), содержащих связь металл–металл [5,6].

Существенная часть проекта посвящена тестированию полученных комплексов металлов с редокс-активными лигандами в качестве катализаторов реакций органического синтеза. Установлено,

что дигаллан  $(dpp\text{-}bian)Ga\text{-}Ga(dpp\text{-}bian)$  катализирует присоединение 4-хлоранилина к терминальным алкинам [7], а также фенилацетилена и гексина-1 к некоторым гидроксиароматическим соединениям [8]. Полученные в последнем случае продукты гидроарилрования испытывают дальнейшие превращения и дают хромены (Схема 1). Поскольку хроменный фрагмент присутствует в большом числе природных соединений, предложенный каталитический метод получения хроменов может найти применение в синтезе сложных органических аналогов природных производных.

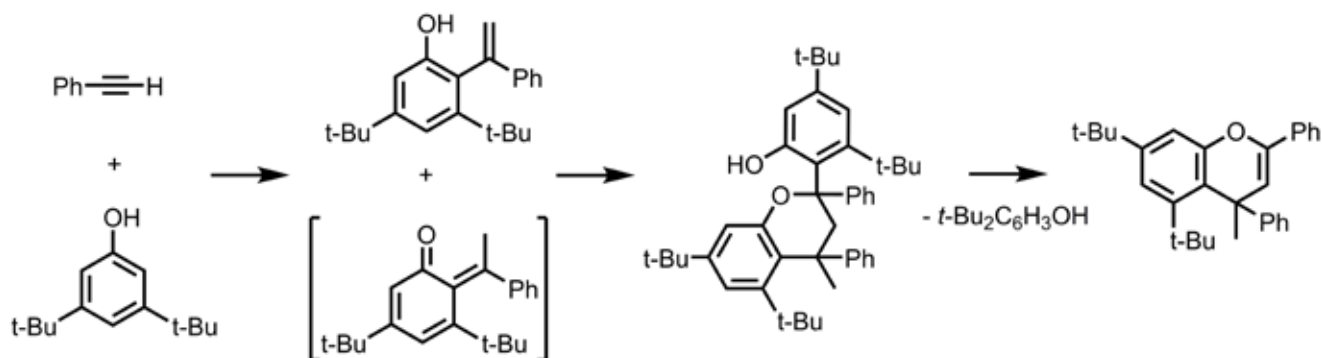


Схема 1

Показано, что комплексы магния  $(dpp\text{-}bian)Mg(THF)_3$  и кальция  $(dpp\text{-}bian)Ca(THF)_4$  катализируют реакции внутримолекулярного гидроаминирования/циклизации аминоолефинов и межмолекулярного гидроаминирования 2-винилпиридина пирролидином. Амидное производное магния  $(dpp\text{-}bian)Mg\text{-}N(SiMe_3)_2$  катализирует присоединение пирролидина к стиrolу, что является вторым известным к настоящему времени примером проявления каталитической активности комплексами магния в данной реакции.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01063.

Публикации по гранту

[1] Razborov D. A., Lukoyanov A. N., Baranov E. V., Fedushkin I. L., Dalton Trans., 2015, 44, 20532 (doi: 10.1039/c5dt03174e).

[2] Fedushkin I. L., Kazarina O. V., Lukoyanov A. N., Skatova A. A., Bazyakina N. L., Cherkasov A. V., Palamidis E., Organometallics, 2015, 34, 1498 (doi: 10.1021/acs.organomet.5b00001).

[3] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Chudakova V. A., Bazyakina N. L., Piskunov A. V., Demeshko S. V., Fukin G. K., Inorg. Chem., 2014, 53, 5159 (doi: 10.1021/ic500259k).

[4] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Yang X.-J., Chudakova V. A., Piskunov A. V., Demeshko S., Baranov E. V., Inorg. Chem., 2016, article ASAP (doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01514).

[5] Fedushkin I. L., Sokolov V. G., Piskunov A. V., Makarov V. M., Baranov E. V., Abakumov G. A., Chem. Commun., 2014, 50, 10108 (doi: 10.1039/c4cc04019h).

[6] Федюшкин И. Л., Соколов В. Г., Макаров В. М., Черкасов А. В., Абакумов Г. А., Изв. АН. Сер. хим., 2016, 1495.

[7] Москалева М. В., Скатова А. А., Чудакова В. А., Хвойнова Н. М., Базякина Н. Л., Морозов А. Г., Казарина О. В., Черкасов А. В., Федюшкин И. Л., Изв. АН. Сер. хим., 2015, 2830.

[8] Moskalev M. V., Yakub A. M., Morozov A. G., Baranov E. V., Kazarina O. V., Fedushkin I. L., Eur. J. Org. Chem., 2015, 5781 (doi: 10.1002/ejoc.201500680).

## Важность учета структуры растворов для понимания закономерностей реакционной способности гликозил-доноров и стереоселективности реакций гликозилирования

*Кононов Л.О., Орлова А.В., Аброна П.И., Подвальный Н.М., Панова М.В., Кондаков Н.Н.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта kononov@ioc.ac.ru, leonid.kononov@gmail.com

Закономерности реакционной способности гликозил-доноров и стереоселективности реакций гликозилирования обычно связывают с особенностями строения *молекул* гликозил-доноров, включая природу и расположение защитных групп. На основе этих представлений были успешно разработаны эффективные гликозил-доноры, не только значительно различающиеся по своей реакционной способности (от «(super)disarmed» до «(super)armed»), но и позволяющие во многих случаях уверенно контролировать стереохимию вновь образующегося гликозидного центра. Однако недавно было показано, что на результат гликозилирования могут существенно влиять такие, «незначительные» на первый взгляд, параметры как (1) природа гликозил-акцептора; (2) концентрация реагентов; (3) присутствие в реакционной смеси «нереагирующих соединений»; (4) способ смешения реагентов (например, в колбе или в проточном микромиксере). Эти параметры способны изменять структуру реакционных растворов. Важность учета структуры растворов связана с недавно обнаруженным феноменом мезоразмерной неоднородности многих макроскопически гомогенных растворов. В зависимости от концентрации, растворителя, температуры и присутствия других соединений (включая (микро)примеси) растворенное вещество может существовать в виде разнообразных супрамолекулярных объектов (*супрамеров*, которые могут также включать молекулы растворителя), различающихся размером, строением и, как следствие, физическими и химическими свойствами. В докладе будет представлен обзор опубликованных и новых результатов, свидетельствующих о том, что реакционная способность и стереоселективность гликозил-донора определяются не только *строением* его *молекул*, но и во многом *структурой* реакционного *раствора*. Поскольку результат сравнения иногда зависит от условий проведения гликозилирования невозможно однозначно определить, какой из двух произвольно выбранных гликозил-доноров является более реакционноспособным или стереоселективным в реакции с одним и тем же гликозил-акцептором. Противоречивые результаты, полученные при разных концентрациях и условиях смешения для одной и той же пары гликозил-доноров, заставляют поднять вопрос о корректности обсуждения реакционной способности молекулы или селективности реакции с участием молекул.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10244.

Публикации по гранту

[1] Kononov L.O., Fedina K.G., Orlova A.V., Kondakov N.N., Abronina P.I., Podvalnyy N.M., Chizhov A.O., Carbohydr. Res., 2016, в печати.

[2] Ахиадорме Д.А., Подвальный Н.М., Орлова А.В., Чижов А.О., Кононов Л.О., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.



## Новые тяжелые аналоги карбенов: синтез, строение, реакционная способность

*Карлов С.С.<sup>1,2</sup>, Зайцев К.В.<sup>1,2</sup>, Манкаев Б.Н.<sup>1,2</sup>, Кучук Е.А.<sup>1,2</sup>,  
Зайцева Г.С.<sup>1,2</sup>, Боганов С.Е.<sup>1</sup>, Егоров М.П.<sup>1</sup>*

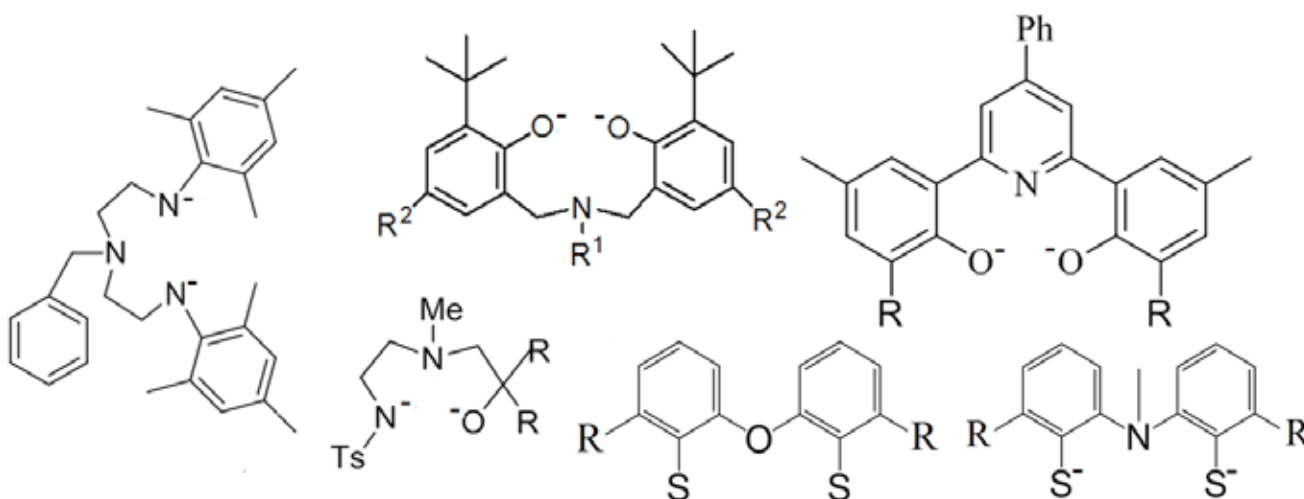
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991; эл. почта: ssk\_ssk@mail.ru

Синтез и исследование соединений низковалентных элементов 14 группы является перспективным направлением химии элементоорганических соединений. Повышенное внимание в последние годы уделяется дизайну лигандного окружения, эффективно стабилизирующего эти неустойчивые молекулы. Основным объектом исследования в рамках данного проекта – силилены, являются наименее изученными тяжелыми аналогами карбенов в силу их заметно меньшей устойчивости, а также гермилены, станнилены и плюмбилены.

Основным направлением, в котором сейчас развивается химия тяжелых аналогов карбенов, является, безусловно, синтез новых структур, а также исследование различных реакций, в которых эти производные могут принимать участие как реагенты или как катализаторы. Дизайн новых структур направлен на создание такого лигандного окружения, которое позволяет эффективно стабилизировать низковалентный центр. В то же время иногда подобные производные, приобретая стабильность, заметно теряют в реакционной способности. Можно выделить три главных типа реакций с участием тяжелых аналогов карбенов: реакции внедрения по  $\sigma$ -связи, реакции присоединения по  $\pi$ -связи, а также образование комплексов донорно-акцепторного типа, в которых «тяжелый карбен» выступает либо акцептором электронов, либо их донором. Последний тип реакций особенно важен, так как позволяет получать производные переходных металлов, обладающие потенциальной каталитической активностью, в которых «тяжелый карбен» выступает в качестве лиганда.

В рамках настоящего проекта были синтезированы тяжелые аналоги карбенов на основе разнообразных лигандов, структурные формулы которых представлены ниже [1-4], а также ряда других.



При выполнении работ по проекту осуществлялась работа по следующим направлениям:

- 1) Синтез лигандов, необходимых для выполнения основной задачи проекта – был получен значительный набор тридентатных лигандов, которые способны образовывать с центральным атомом две ковалентные связи.
- 2) Синтез и кристаллизация тяжелых аналогов карбенов – с использованием в качестве исходных

тетриленов Лапперга ( $[(Me_3Si)_2N]_2M$ ,  $M = Ge, Sn, Pb$ ) получено большое количество целевых тетриленов. Для синтеза целевых силиленов мы использовали подход, связанный получением на первой стадии дигалогенсилана, который далее восстанавливался при обработке КС8. Кроме того был разработан альтернативный метод, основанный на использовании в качестве исходного соединения для синтеза целевых силиленов комплекса дихлорсилилена, стабилизированного взаимодействием с гетероциклическим карбеном, который обрабатывался дилитиевой солью лиганда. В ряде случаев удалось зафиксировать образующийся силилен путем его реакции с химической ловушкой.

3) Исследование структуры полученных соединений методами ЯМР и РСА – получены данные о структуре производных в растворе и в твердой фазе.

4) Выполнение квантово-химических расчетов модельных систем с целью анализа влияния строения лиганда на стабильность силилена.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01456.

Публикации по гранту

[1] Mankaev B.N., Zaitsev K.V., Karlov S.S., Egorov M.P., Churakov A.V. *Acta Crystallogr. E Cryst. Commun.*, 2015, 71, o953 (doi:10.1107/S2056989015021386).

[2] Kuchuk E.A., Zaitsev K.V., Karlov S.S., Egorov M.P., Churakov A.V. *Acta Crystallogr. E Cryst. Commun.*, 2015, 71, o1065-o1066 (doi:10.1107/S2056989015023889).

[3] Zaitsev K.V., Cherepakhin V.S., Churakov A.V., Peregodov A.S., Tarasevich B.N., Egorov M.P., Zaitseva G.S., Karlov S.S. *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 443, 91. (doi: 10.1016/j.ica.2015.12.025).

[4] Kuchuk E.A., Zaitsev K.V., Churakov A.V., Egorov M.P., Zaitseva G.S., Karlov S.S. *Inorg. Chim. Acta*, 2016 (submitted for publication).

[5] Рынин С.С., Боганов С.Е., Карлов С.С., Егоров М.П., *Известия АН. Сер. хим.*, 2014, 2599 (DOI: 10.1007/s11172-014-0785-2).

## Эффективные наноразмерные металлсодержащие катализаторы для повышения глубины переработки тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков

*Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н., Зимин Ю.С.*

Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, г. Уфа, 450076;  
эл. почта: agmustafin@gmail.com

В процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга и висбрекинга широкое применение находят гетерогенные катализаторы, в состав которых входят молибден, никель, кобальт, вольфрам и другие металлы. Высокое содержание различных гетероатомных металлоорганических соединений и асфальтенов в сырье затрудняет использование существующих технологий при переработке тяжелых углеводородов из-за быстрого отравления классических катализаторов. Поэтому получение каталитических систем непосредственно в ходе процесса термокрекинга тяжелого углеводородного сырья представляется актуальным.

Целью настоящей работы явилось получение в углеводородных средах (тяжелых нефтяных остатках и нефтях) наноразмерных суспензий металлов и изучение их каталитического действия.

В качестве объектов исследований были выбраны мазут западносибирской нефти и вакуумный газойль, полученный разгонкой под вакуумом мазута западносибирской нефти на лабораторном аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011-64). Металлсодержащими добавками служили 2-этилгексаноаты следующих металлов: никеля, цинка, железа (II), железа (III), марганца, молибдена, кобальта.

Исследование образцов на содержание наночастиц металлов проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M фирмы NT-MDT. Измерение размеров частиц коллоидных растворов производилось методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex и на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (фирмы «Shimadzu»).

Термографические исследования проводили на термоанализаторе TGA/DSC1 фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария). Фазовый состав образцов исследовался с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

В настоящей работе обнаружено, что термическое воздействие на тяжелые нефтяные остатки и тяжелые нефти, содержащие нефтерастворимые соли металлов, приводит к образованию наноразмерных суспензий металлов. Так, при термическом воздействии до 300° С на мазут западносибирской нефти, содержащий 2-этилгексаноат никеля, установлено образование наночастиц с размером порядка 80 нм (рис. 1).

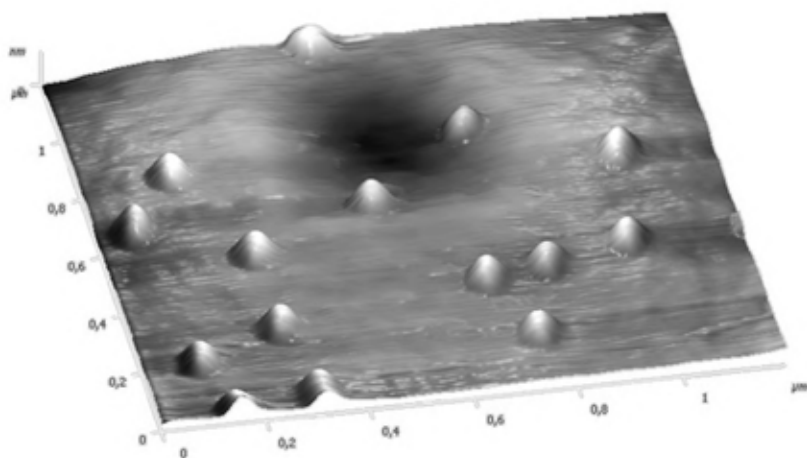


Рис. 1. Изображение скола пека, полученного из мазута западносибирской нефти при 260°

При кипячении вакуумного газойля, содержащего 2-этилгексаноат никеля, наблюдается образование ультрадисперсного коллоидного раствора со средним размером частиц порядка 10 нм. Отметим, что нагреванием в гидроочищенном вакуумном газойле были получены наночастицы таких металлов как цинк (рис. 2), железо, марганец, молибден, кобальт и др. Устойчивость наноразмерных частиц

металлов в тяжелых нефтяных остатках при температурах 365° обеспечивает возможность их использования при переработке тяжелого углеводородного сырья.

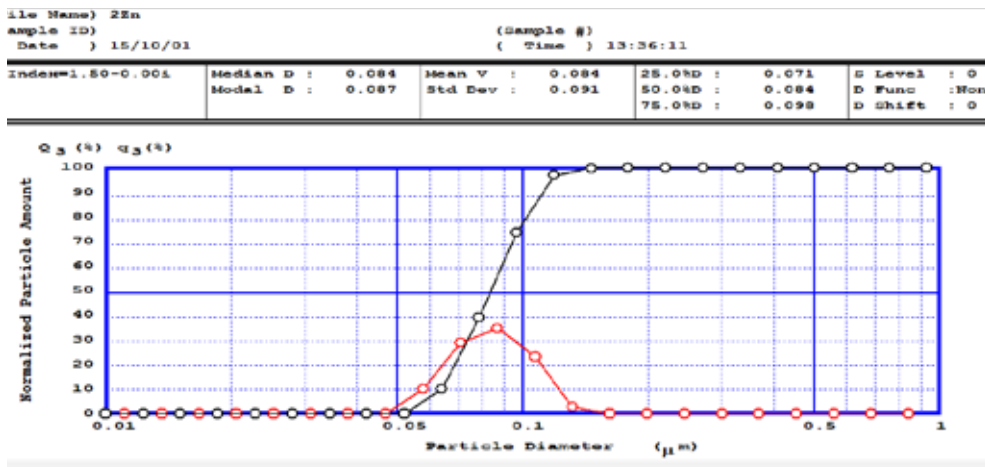


Рис. 2. Распределение частиц в вакуумном газойле, содержащем 0.5% масс. 2-этилгексаноата цинка, при температуре 356°

Проведенные расчеты по результатам, полученным в ходе исследований, показывают, что ультрадисперсные суспензии металлов в нефтяных углеводородных средах развивают удельную каталитическую поверхность от нескольких сотен до тысяч м<sup>2</sup>/г, что превосходит удельную поверхность промышленных катализаторов.

Термографическое исследование образца мазута, полученного из западносибирской нефти, в присутствии 2-этилгексаноата никеля показало, что при температурах выше температуры разложения добавки увеличивается скорость испарения нефтепродуктов, вызванная деструктивными процессами, протекающими в мазуте. При этом образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля уже при температуре 454° практически полностью превращается в испаряемые при этих условиях продукты, в то время как образец мазута без такой добавки при температуре 477° сохраняет до 20% исходной массы.

Каталитическое действие образующихся наночастиц никеля установлено при разгонке мазута западносибирской нефти и гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии 0.3% масс. 2-этилгексаноата никеля. В данных условиях (в отличие от обычного термического процесса без катализатора) из мазута отгоняется 49.6% масс. углеводородов с температурой кипения до 350С° и 16.8% масс. с температурой кипения 350-360°С и 16.8% масс. с температурой кипения 350-360° . Разгонка вакуумного газойля, подвергнутого гидроочистке, в указанных условиях позволяет получить 37.6% масс углеводородов, выкипающих до 360С.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00115.**

Публикации по гранту

- [1] Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Int. J. Appl. Eng. Res., 2015, 10, 41864.
- [2] Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Krasilnikova Y.V., Irkabaeva E.A., Ergaliev K.T., Int. J. Appl. Eng. Res., 2015, 10, 42553.
- [3] Галияхметов Р.Н., Мустафин И.А., Судакова О.М., Ахметов А.Ф., ХТТМ, 2016, в печати.
- [4] Галияхметов Р.Н., Мустафин И.А., Судакова О.М., Ахметов А.Ф., ХТТМ, 2016, в печати.

## От минералогии до биологии: роль флюидных фаз в превращениях, вызываемых высоким давлением

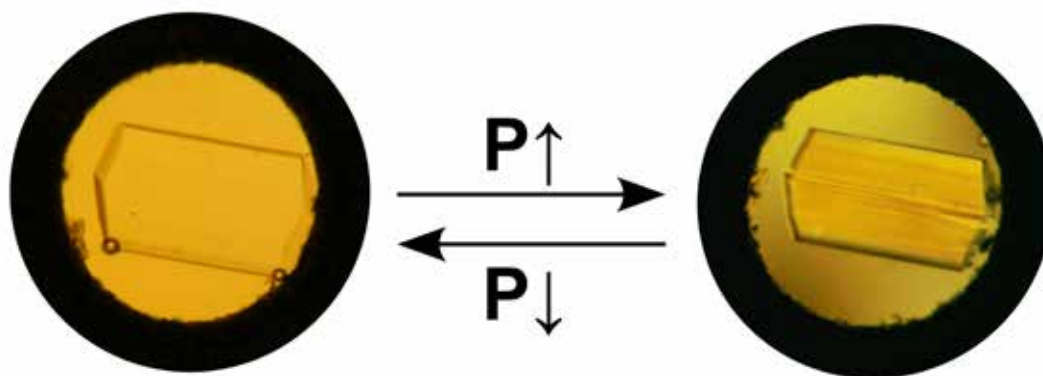
Болдырева Е.В.

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе 18,  
г. Новосибирск, 630128; эл. почта: eboldyрева@yahoo.com

Исследование вещества в условиях высоких давлений – одно из важнейших направлений современной науки, которое объединяет усилия, интересы и опыт специалистов самых разных областей. Давление, наряду с температурой, – это важнейший термодинамический параметр. Повышение давления способно вызвать очень значительные изменения в межатомных расстояниях, распределении электронной плотности, вызывать анизотропное сжатие структур, фазовые превращения и химические реакции. Процессы, вызываемые давлением, важны для понимания фазообразования в недрах Земли и других планет, свойства материалов, конформационные переходы в биологических молекулах. В последние десятилетия исследования самых разных веществ в условиях высоких давлений переживают настоящий бум, что связано, прежде всего, с развитием техники создания высоких давлений в лабораторных условиях, методов исследования структуры и свойств веществ, материалов, биологических объектов непосредственно в условиях высоких давлений *in situ*.

Гидростатическое сжатие твёрдого образца невозможно без использования передающей давление среды – газа или жидкости. Различные среды различаются своими пределами гидростатичности – значениями давления, при которых они становятся вязкими или вообще твердеют. В то же время, любая среда – ещё и химическое вещество, которое может взаимодействовать с погруженным в неё твёрдым образцом, растворять его, проникать в него, изменять поверхностные или объёмные свойства. Этот аспект взаимодействия твёрдых веществ с гидростатическими средами в условиях высоких давлений оставался практически не исследованным, если не считать работы в области минералогии, посвященные проникновению воды в слоистые и пористые минералы. Наш проект, поддержанный грантом РФФИ, направлен на то, чтобы взглянуть с единых позиций на процессы взаимодействия твёрдого вещества с жидкостями и газами в условиях высоких давлений для различных по своей химической природе объектов – неорганических минералов, молекулярных кристаллов органических соединений, в том числе – лекарственных и биологически активных веществ, а также биополимеров. Эти исследования очень актуальны для нескольких областей знания – химии, наук о материалах, экспериментальной минералогии, геохимии, физической фармакологии, биологии. Комплексное междисциплинарное исследование в этом направлении осуществляется впервые.

Предлагаемый доклад обобщает результаты, достигнутые за неполные три года работы по проекту. Рассматриваются результаты, полученные при проведении в следующих направлениях: а) влияние жидкостей на полиморфные превращения под давлением в кристаллических веществах, погруженных в эти жидкости, если возможны полное или частичное растворение и перекристаллизация; б) влияние флюидных фаз на полиморфные превращения под давлением в кристаллических веществах, погруженных в эти среды, если растворение невозможно; в) образование при повышении давления сольватов непористых твёрдых веществ, в частности, тех соединений, для которых сольваты с этими же растворителями при нормальных давлениях вообще получить до сих пор не удавалось; г) исследование взаимодействия пористых каркасных и слоистых неорганических и органических кристаллов с различными флюидными фазами в условиях высоких давлений; д) исследование структуры фаз, полученных в условиях высоких давлений, и продуктов их декомпрессии, образующихся при различных режимах нагрузки и разгрузки, в том числе, в разных средах. Основные экспериментальные методы, использованные в проекте, – монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция, в том числе с использованием синхротронного излучения, КР-спектроскопия, микроскопия в условиях высоких давлений *in situ*, были дополнены DFT-расчётами.



**Рис. 1.** Пример обратимых изменений кристалла молекулярной органической соли в ходе полиморфного превращения при повышении давления (образуются несколько доменов новой фазы) и при разгрузке (восстанавливается идеальный исходный кристалл).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00834.

Публикации по гранту

- [1] Boldyreva E.V., Arkhipov S.G., Drebuschak T.N., Drebuschak V.A., Losev E.A., Matvienko A.A., Minkov V.S., Rychkov D.A., Stare J., Zakharov B.A. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21(43), 15395-404 (doi:10.1002/chem.201501541).
- [2] Zakharov B.A., Tumanov N.A., Boldyreva E.V. *CrystEngComm*, 2015, 17, 2074 – 2079 (doi: 10.1039/C4CE02550D).
- [3] Fisch M., Lanza A., Boldyreva E., Macchi P., Casati N., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 18611–18617 (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05838).
- [4] Resnati G., Bombicz P., Kawano M., Boldyreva E., *IUCr*, 2015, 2 (doi: 10.1107/S2052252515014608).
- [5] Seryotkin Yu.V., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2015, 214, 127–135 (doi: 10.1016/j.micromeso.2015.05.015).
- [6] Zakharov B.A., Goryainov S.V., Boldyreva E.V., *CrystEngComm*, 2016, 18, 5423–5428 (doi: 10.1039/C6CE00711B).
- [7] Rychkov D.A., Hunter S., Kovalskii V.Yu., Lomzov A.A., Pulham C.R., Boldyreva E.V., *Comput. Theor. Chem.*, 2016, 1088, 52–61 (doi: 10.1016/j.comptc.2016.04.027).
- [8] Boldyreva E., *Current Pharm. Design*, 2016, 22, 4981–5000 (doi: 10.2174/1381612822666160804093120).
- [9] Seryotkin Yu.V., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, 226, 415–423 (doi: 10.1016/j.micromeso.2016.02.021).
- [10] Seryotkin Yu.V., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, 235, 20–31 (doi: 10.1016/j.micromeso.2016.07.048).
- [11] Rashchenko, S.V., Likhacheva A.Yu., Goryainov, S.V., Krylov, A.S. and Litasov, K.D. *Amer. Mineral.*, 2016, 101, 431–436 (doi: ).
- [12] Rashchenko S.V., Kamada S., Hirao N., Litasov K.D., Ohtani E., *Amer. Mineral.*, 2016 (doi: 10.2138/am-2016-5764).
- [13] Zakharov B.A., Seryotkin Yu.V., Tumanov N.A., Paliwoda D., Hanfland M., Kurnosov A.V., Boldyreva E.V., *RSC Advances*, 2016, 6, 92629-92637 (doi: 10.1039/C6RA17750F).

## Оптические сенсорные системы на основе гибридных материалов для определения биологически активных веществ

*Веселова И.А.<sup>1,2</sup>, Еремина О.Е.<sup>1,2</sup>, Сидоров А.В.<sup>1,2</sup>, Семенова А.А.<sup>1</sup>, Браже Н.А.<sup>1</sup>,*

*Македонская М.В.<sup>1,2</sup>, Сергеева Е.А.<sup>1</sup>, Шеховцова Т.Н.<sup>1</sup>, Гудилин Е.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, 119991, Москва; эл. почта: irina.veselova@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д, 1, 123198, Москва

В рамках настоящей работы нами созданы универсальные инновационные нанокompозитные пленочные покрытия на основе гибридных материалов: полимерных структур (природного полимера - хитозана) и неорганических наноструктур (наночастиц благородных металлов: золота и серебра) в качестве основы твердофазных сенсорных элементов, адаптированных под серийно выпускаемое оптическое оборудование, функционирующих в матрицах сложного (в том числе непредсказуемого) состава различной полярности в целях контроля качества пищевых продуктов и растительного сырья, медицинской диагностики, экологического мониторинга и т.д.

Актуальность поставленной задачи состоит в создании оптических сенсорных систем для мультиплексного экспресс-определения ряда важнейших органических молекул-маркеров: (1) идентификаторов техногенного загрязнения среды (полиароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов, диоксинов и фенольных соединений); (2) маркеров (редокс-активных молекул белковой и небелковой природы) качества растительного сырья и пищевых продуктов, ряда социально-значимых заболеваний (атеросклероза, сахарного диабета, ишемической болезни сердца, канцерогенеза, болезней Паркинсона и Альцгеймера) и т.д.

В рамках работы были разработаны и созданы сенсорные нанокompозитные гибридные материалы с направленно подобранным химическим дизайном микропористой полимерной поверхности для регистрации аналитического сигнала (в том числе мультиплексного) методами спектроскопии поглощения, флуоресценции и ГКР (гигантское комбинационное рассеяние). Достижение поставленной задачи было осуществлено за счет использования набора эффективных синтетических и методических приемов конструирования сенсibilизированной поверхности, включая: (1) создание оптически прозрачных пористых пленок и гелей сшитого хитозана (методами ионной и ковалентной сшивки) и хитозана с молекулярными отпечатками – для более эффективной сорбции интересующих аналитов; (2) использование наноструктурированных металлических платформ – для регистрации усиленного на поверхности сигнала комбинационного рассеяния; (3) строгий контроль морфологии сенсорной поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – для отслеживания за воспроизводимостью создаваемого материала; (4) функционализацию поверхности «распознающими» молекулами (за счет импрегнирования и иммобилизации компонентов индикаторных систем: вспомогательных и биораспознающих реагентов), например для селективного образования поглощающих в видимой области комплексов различной природы, способных вступать в поверхностно-плазмонный резонанс с наночастицами благородных металлов ( $Ag - \lambda_{max} \approx 420 \text{ нм}$ ;  $Au - \lambda_{max} \approx 560 \text{ нм}$ ); (5) компьютерное моделирование для теоретического предсказания и интерпретации свойств полученных материалов и регистрируемого аналитического сигнала.

Разработанные оптические сенсорные системы по высокой чувствительности, возможности мультиплексного анализа, селективности, воспроизводимости и экспрессности определения основных загрязнителей окружающей среды и маркеров качества пищевых продуктов и растительного сырья, социально значимых заболеваний достигались посредством создания новых материалов и последующих фундаментальных исследований их свойств, варьирования и оптимизации таких параметров, как топология и химический дизайн разрабатываемых сенсорных поверхностей

в целях улучшения метрологических характеристик разрабатываемых сенсорных методик; создании новых твердофазных индикаторных систем для каждой из групп аналитов; а также путем регистрации аналитического сигнала непосредственно в матрице образца без предварительной (или с минимальной) пробоподготовкой.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-50-00126.**

#### Публикации по гранту

- [1] N.A. Brazhe, A.B. Evlyukhin, E.A. Goodilin, A.A. Semenova, S.M. Novikov, S.I. Bozhevolnyi, B.N. Chichkov, A.S. Sarycheva, A.A. Baizhumanov, E.I. Nikelshparg, L.I. Deev, E.G. Maksimov, G.V. Maksimov, O. Sosnovtseva, Scientific Reports, 2015, 5, 13793 (doi: 10.1038/srep13793)
- [2] Sarycheva A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Savilov S.V., Sidorov A.V., Goodilin E.A., RSC Advances, 2015, 5, 90335 (doi: 10.1039/C5RA16788D)
- [3] Sidorov A.V., Eremina O.E., Veselova I.A., Goodilin E.A., Mendeleev Communications, 2015, 25, 460 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.021)
- [4] Sarycheva A.S., Brazhe N.A., Baizhumanov A.A., Nikelshparg E.I., Semenova A.A., Garshev A.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Maksimov G.V., Sosnovtseva O., Goodilin E.A., Journal of Materials Chemistry B, 2016, 3, 539 (doi: 10.1039/C5TB01886B)
- [5] Semenova A. A., Brazhe N. A., Parshina E. Y., Sarycheva A. S., Maksimov G. V., Goodilin E. A., RSC Advances, 2016, 6, 85156 (doi: 10.1039/C6RA20372H)
- [6] Semenova A.A., Braze N.A., Maksimov G.V., Semenova I.A., Semenov A.P., Goodilin E.A., Mendeleev Communications, 2016, 26, 32 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.01.013)
- [7] Semenova A.A., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Savilov S.V., Goodilin E.A., Functional Materials Letters, 2016, 9, 1650014 (doi: 10.1142/S1793604716500144)
- [8] Sidorov A.V., Grigorieva A.V., Goldt A.E., Eremina O.E., Veselova I.A., Savilov S.V., Goodilin E.A., Functional Materials Letters, 2016, 9, 1650016 (doi: 10.1142/S1793604716500168)
- [9] Semenova A. A., Semenov A. P., Gudilina E. A., Sinyukova G. T., Brazhe N. A., Maksimov G. V., Goodilin E. A., Mendeleev Communication, 2016, 26, 177 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.04.001)
- [10] Volodina M.O., Polyakov A.Yu, Sidorov A.V., Grigorieva A.V., Eremina E.A., Savilov S.V., Goodilin E.A., Mendeleev Communication, 2016, 26, 231 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.05.003)



## Поли(металло)порфины – новые электроактивные материалы. Синтез, свойства, приложения

*Воротынец М.А.<sup>1,2,3</sup>, Конев Д.В.<sup>1,3</sup>, Антипов А.Е.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

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

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН.

эл. почта: mivo2010@yandex.com

Порфирины и металлопорфирины представляют обширный класс соединений на основе сопряженного (металло)порфинового макроцикла (рис. 1а) с различными заместителями. Ввиду уникального набора их химических, (электро)каталитических, оптических и др. свойств они широко встречаются в биологических системах. Проводятся также обширные исследования по созданию искусственных аналогов этих систем на основе порфиринов.

Недавно наша группа сумела впервые в мире получить гомополимерные материалы на основе незамещенного порфина магния (MgP, рис. 1а). В частности, была установлена возможность получения пленок "полипорфина Mg(II) первого типа" (pMgP-I, рис. 1б) на поверхности электрода посредством электрохимического окисления MgP в CH<sub>3</sub>CN при очень низких потенциалах. Нами было доказано экспериментально, что при полимеризации каждый мономерный блок образует по 2 связи с соседними блоками (с небольшим числом связей между полимерными цепями), причем наличие ионов Mg(II) внутри порфиновых циклов приводит к *мезо-мезо* связям между ними. Пленки pMg-I обладают электроактивностью, т.е. изменение потенциала электрода-подложки ведет к резкому изменению редокс-, электропроводящих, оптических и других свойств этого материала - от неэлектроактивного непроводящего состояния в среднем интервале потенциалов до электроактивного и электропроводящего состояния при достаточно положительных и достаточно отрицательных потенциалах, причем эти изменения являются обратимыми, т.е. переход между этими состояниями можно осуществлять многократно.

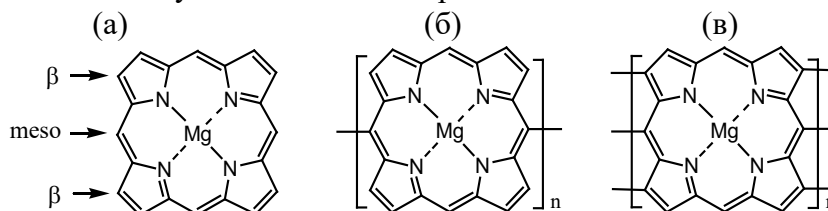


Рис. 1. Порфин магния MgP (а), полипорфины магния типа I pMgP-I (б) и типа II pMgP-II (в).

Развертка потенциала покрытого пленкой pMgP-I электрода в область положительных значений выше определенного предела приводит к образованию дополнительных ковалентных связей между мономерными звеньями с образованием нового полимера - полипорфина магния типа II (pMgP-II, его предполагаемая структура показана на рис. 1в). Этот материал обладает уникальными свойствами среди всех электроактивных полимеров: он остается электроактивным и электропроводящим в огромном интервале потенциалов (свыше 3 В, включая его нейтральное состояние) и поглощает свет с равномерной интенсивностью в очень широком интервале длин волн (от NIR до ближнего UV). Такие характеристики материала открывают перспективы его практического использования, в частности, в электрохимической энергетике.

Полипорфиновые материалы являются также перспективными для применений в катализе и электрокатализе многочисленных реакций ввиду высокой концентрации в них групп MN<sub>4</sub> (M - ион металла), однако при условии, что центральным ионом M является катион переходного металла. Однако электрополимеризация порфинов переходных металлов MP приводит к материалам с нерегулярной структурой из-за необходимости наложения более высокого потенциала окисления мономера и тенденции образования связей между звеньями с участием β-атомов порфинового

макроцикла. Нами была разработана процедура получения полипорфинов переходных металлов со структурами типов I и II (рис. 1б и 1в). Она включает в качестве предварительного этапа замену иона Mg(II) в каждом звене полимера рMgP-I двумя протонами с образованием безметаллического полипорфина типа I (рН<sub>2</sub>P-I) при обработке сильной кислотой. Полученный полимер является базовым соединением для синтеза полипорфинов первого типа с различными центральными ионами рMP-I посредством ионного обмена, приводящего к замене двух протонов в каждом звене катионом металла. Для проведения такого обмена были апробированы как химическая (выдерживание полимерной пленки рН<sub>2</sub>P-I в контакте с концентрированным раствором соли соответствующего металла М при высокой температуре), так и электрохимическая (циклирование потенциала электрода с пленкой рН<sub>2</sub>P-I в контакте с разбавленным раствором соли металла М, рис. 2) обработки.

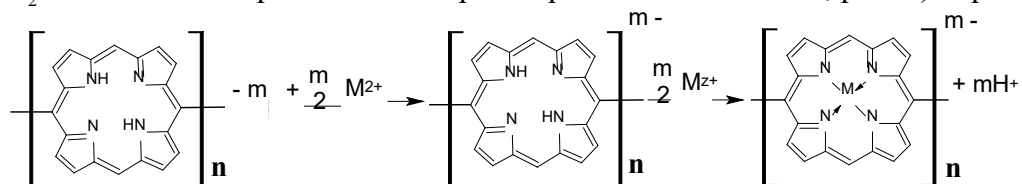


Рис. 2. Введение катиона металла М в полипорфин типа I электрохимическим методом.

Использование этих методов позволило к настоящему времени синтезировать полипорфины типа I (рMP-I) с катионами Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, которые обладают той же молекулярной структурой, что и рMgP-I (рис. 1а). Для всех этих полимеров была осуществлена процедура их электрохимического окисления, которая приводила к их переходу в полипорфин типа II (рMP-II, рис. 1в с заменой катиона Mg на катион М). Все эти материалы были детально охарактеризованы с использованием набора электрохимических методов, а также *ex situ* и *in situ* спектроскопических методов в сочетании с квантовохимическими расчетами структур соответствующих олигомеров.

Полипорфины кобальта были протестированы в качестве катализаторов реакции электровосстановления кислорода, которые показали их эффективность на уровне платины. Этот результат открывает перспективы использования подобных материалов в качестве бесплатиновых катализаторов в топливных элементах.

Полипорфин кобальта типа II (рCoP-II) обладает высокой редокс-емкостью с ее равномерным распределением в очень широком интервале потенциалов, кроме областей редокс-переходов ионов кобальта, где емкость становится еще выше. Такие характеристики перспективны для использования такого материала в суперконденсаторах.

Результаты работ в рамках данного проекта (2014-2016) к настоящему времени изложены в 7 опубликованных и 3 принятых к печати статьях (выше отчетных показателей по гранту).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01244.**

#### Публикации по гранту

- [1]. O. I. Istakova, D. V. Konev, A. S. Zyubin, C. H. Devillers, M. A. Vorotyntsev, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, in press, DOI: 10.1007/s10008-016-3397-y
- [2]. S. D. Rolle, D. V. Konev, C. H. Devillers, K. V. Lizgina, D. Lucas, C. Stern, F. Herbst, O. Heintz, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, 276-286 doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.039
- [3]. D. V. Konev, O. I. Istakova, O. A. Sereda, M. A. Shamraeva, C.H. Devillers, M. A. Vorotyntsev *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 179, 315-325 dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.076
- [4]. M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. V. Tolmachev, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, 779-795 dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099
- [5]. D. A. Kuznetsov, D. V. Konev, N.S. Komarova, A. M. Ionov, R. N. Mozhchil, I. V. Fedyanin, *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, 9255-9258. DOI 10.1039/C6CC04400J

## Синтез оптически активных материалов на основе нанодIAMAZOV, модифицированных ионами 3d-4f элементов

*Вуль А.Я.<sup>1</sup>, Алексенский А.Е.<sup>1</sup>, Осипов В.Ю.<sup>1</sup>, Кидалов С.В.<sup>1</sup>, Шахов Ф.М.<sup>1</sup>,  
Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Жарикова Е.Ф.<sup>2</sup>, Возняковский А.А.<sup>1</sup>, Фомина И. Г.<sup>2</sup>, Минин В.Н.<sup>2</sup>,  
Юдина Е.Б.<sup>1</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>2</sup>, Татарников Н.И.<sup>1</sup>*

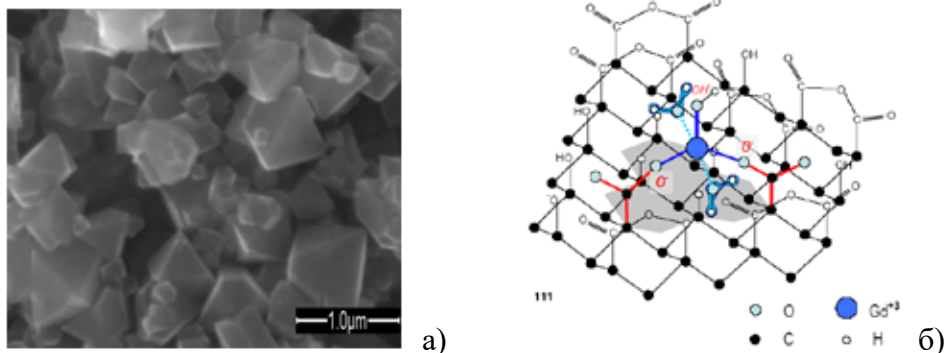
<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург 194021, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва 119991, Россия  
эл. почта: alexandervul@mail.ioffe.ru

Благодаря химической инертности, биосовместимости, оптической прозрачности в видимом диапазоне спектра и возможности создания разнообразных центров окраски, в первую очередь люминесцентных азот-вакансионных (NV) центров, алмазные частицы рассматриваются в последнее десятилетие как один из наиболее перспективных материалов для создания биометок, применения в магнитометрии и в качестве элементов квантовых компьютеров. Однако, воспроизводимая технология создания алмазных частиц субмикронных размеров, обладающих заданными фотолюминесцентными (ФЛ) и магнитными свойствами сталкивается с существенными трудностями. Основной прогресс достигнут в технологии алмазных частиц размером 20-100 нм, NV центры в которых созданы путем облучения объемных кристаллов алмаза частицами высоких энергий с последующим отжигом, механическим дроблением и фракционированием по размерам. Объемные кристаллы алмаза получают из графита традиционным методом синтеза при высоких температурах и давлениях в присутствии металла-катализатора (НРНТ синтез).

Задачей проекта являлась разработка принципиально нового метода получения оптически активных алмазных материалов с магнитной чувствительностью, а именно путем химической модификации поверхности частиц детонационного нанодIAMAZOVA (ДНА) размером 4-5 нм ионами оптически и магнитно активных 3d-4f элементов с последующим формированием из таких частиц объемных монокристаллов алмаза в НРНТ синтезе.

В ходе выполнения проекта для решения поставленной задачи разработана устойчивая лабораторная технология получения стабильных гидрозолей частиц ДНА размером 4-5 нм с отрицательным и положительным  $\zeta$  потенциалами [1 - 3], разработан воспроизводимый метод модификации поверхности частиц ДНА ионами 3d-4f элементов [4, 5], определены оптимальные параметры синтеза субмикронных алмазных монокристаллов из частиц ДНА с легированной поверхностью при введении углеводородов [6,7]. Экспериментально проверен способ определения содержания и энергии связи водорода в алмазных пленках [8], изучено изменение характера распространения тепла при переходе от макро- к наночастицам [9], предложен метод формирования алмазных пленок из суспензий ДНА [10]. Обнаружен и объяснен эффект формирования гидрогеля из гидрозолей ДНА с положительным и отрицательным  $\zeta$  потенциалом при аномально малых с точки зрения теории ДЛФО концентрациях ( $\approx 5$  wt.%) [11]. Объяснен механизм роста микрокристаллов из наночастиц ДНА по механизму ориентированного присоединения. С использованием вновь разработанного метода получены объемные монокристаллы алмаза, легированные ионами 3d-4f элементов (*Gd, Sm, Ho, Tb, Eu, Cr*), в том числе без использования металла катализатора в процессе НРНТ синтеза. На этапе 2016 года основное внимание было уделено изучению оптимальных способов модификации поверхности частиц ДНА ионами *Eu* и *Cr*, в том числе методом механохимии, исследованию фото- и катодолюминесценции объемных монокристаллов алмаза, а также изучению изменения ФЛ при изменении размеров алмазных частиц [12].



**Рис.** SEM изображение монокристаллов алмаза, полученных из частиц ДНА в НРНТ синтезе без использования металла катализатора (а) и модель пространственного расположения ионов  $Gd^{3+}$  на поверхности ДНА (по данным ЭПР и ЯМР) (б).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00795.

Публикации по гранту

- [1] Швидченко, А.В.; Жуков, А.Н.; Дидейкин, А.Т.; Байдакова, М.В.; Шестаков, М.С.; Шнитов, В.В.; Вуль, А.Я. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха. Коллоидный журнал., 2016, 78, 218 (doi: 10.7868/S0023291216020142)
- [2] A.T.Dideikin, A.E.Aleksenskii, M.V.Baidakova, M. Brzhezinskaya, V.Yu.Davydov, V.S.Levitskii, S.V. Kidalov, Yu.A.Kukushkina, D.A.Kirilenko, V.V. Shnitov, A.V. Shvidchenko, B.Senkovskiy, M.S.Shestakov, A.Ya.Vul. The nature of deagglomeration of detonation nanodiamonds and the formation of stable hydrosols. Submitted to Scientific Report on March 3, 2016. Manuscript number SREP-16-07167
- [3] Mikhail V. Avdeev, Oleksandr V. Tomchuk, Oleksandr I. Ivankov, Alexander E. Alexenskii, Artur T. Dideikin, Alexander Ya. Vul. On the structure of concentrated detonation nanodiamond hydrosols with a positive zeta potential: analysis of small-angle neutron scattering. Chem. Phys. Lett., 2016, 658, 58 (http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.010)
- [4] В.Ю.Осипов, А.Е.Алексенский, К.Тakai, А.Я.Вуль, Магнитная диагностика алмазной наночастицы с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния. Физика твердого тела, 2015, 57, 2245.
- [5] Panich, Alexander; Shames, Alexander; Sergeev, Nikolaj; Osipov, Vladimir; Alexenskiy, Alexander; Vul, Alexander. Magnetic Resonance Study of Gadolinium-Grafted Nanodiamonds. The Journal of Physical Chemistry. Manuscript ID: jp-2016-05403q. 2016, в печати
- [6] Шахов Ф.М., Кидалов С.В., Баранов П.Г., Бабунц Р.А., Саксеев Д.А., Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. Способ получения кристаллических алмазных частиц. Патент РФ № 2576055 Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 02 февраля 2016 г.
- [7] С.В. Кидалов, А.В. Швидченко, А.Н. Смирнов, В.В. Соколов, Ф.М. Шахов, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль. Рост микрокристаллов алмаза по механизму ориентированного присоединения при высоком давлении и температуре. Направлена в редакцию журнала Письма в ЖТФ 15.07.2016; № 16417, 2016 г. в печати.
- [8] А.М.Полянский, В.А.Полянский, Ю.А.Яковлев, Н.А.Феоктистов, В.Г.Голубев, А.Я.Вуль. Определение содержания и энергии связи водорода в алмазных пленках, Письма в ЖТФ, 2015 41, 56
- [9] Шахов, Ф.М.; Мейлахс, А.П.; Эйдельман, Е.Д. Изменение механизма распространения тепла при переходе от микро- к наночастицам. Письма ЖТФ, 2016, 42, 57.
- [10] Лебедев-Степанов, П.В.; Молчанов, С.П.; Васильев, А.Л.; Митрохин, В.П.; Юрасик, Г.А.; Алексенский, А.Е.; Дидейкин, А.Т. Формирование наноалмазных пленок из водных суспензий по технологии центрифугирования. ЖТФ, 2016, 86, 83.
- [11] A.Ya.Vul, E. D. Eidelman, A. E. Aleksenskiy, A.V. Shvidchenko, A. T. Dideikin, V.S.Yuferev, V.T.Lebedev, Yu.V. Kul'velis, M.V.Avdeev. Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols. Submitted to Phys.Chem.Chem.Phys, on August 9, 2016 CP-ART-07-2016-005281 2016 в печати.
- [12] Size-dependent Raman and SiV-center luminescence in polycrystalline nanodiamonds produced by shock wave synthesis. Авторы: Bogdanov, K.V.; Osipov, V.Yu.; Zhukovskaya, M.V.; Jentgens, C.; Treussart, F.; Hayashi, T.; Takai, K.; Fedorov, A.V.; Baranov, A.V., RSC Adv., 2016, 57 51783 (doi: 10.1039/C6RA09317E)

## Наногетерогенные системы на основе полупроводниковых оксидов для газовых сенсоров

*Гаськов А.М., Марикуца А.В., Кривецкий В.В., Румянцева М.Н.*

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы 1/3, г.Москва 119991;  
эл. почта: amgaskov@gmail.com

Работа направлена на создание нанокристаллических материалов для газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов, на поверхности которых иммобилизованы кластеры модификаторов. Основой наногетерогенных сенсорных материалов являются нанокристаллические полупроводниковые оксиды  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  с контролируемым размером кристаллитов, синтезированные методом химического осаждения из растворов. В качестве модификаторов изучены благородные металлы и их оксиды:  $\text{Au}$ ,  $\text{PtOx}$ ,  $\text{PdOx}$ ,  $\text{RuOx}$ , а также оксиды металлов  $n$ - и  $p$ - типов проводимости:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Преимущества разрабатываемых материалов состоят в возможности широкого варьирования их адсорбционных свойств и реакционной способности при взаимодействии с газами в зависимости от природы модификатора, его электронной структуры, концентрации, характера распределения между объемом и поверхностью полупроводниковой матрицы и размера кластеров (рис. 1). Локализация модификатора в объеме и на поверхности существенно зависит от соотношения ионных радиусов металлов, дисперсности матрицы и температуры синтеза. Химическая модификация приводит к более резкому разделению функций поверхности (рецептор) и объема (преобразователь) в сложном процессе формирования сенсорного сигнала. Использование наногетерогенных материалов позволяет более точно «настроить» систему на специфическую химическую активность материалов, повысить их стабильность, величину сенсорного сигнала в условиях высокой влажности и в ряде случаев добиться существенного снижения температуры детектирования и энергопотребления сенсоров.

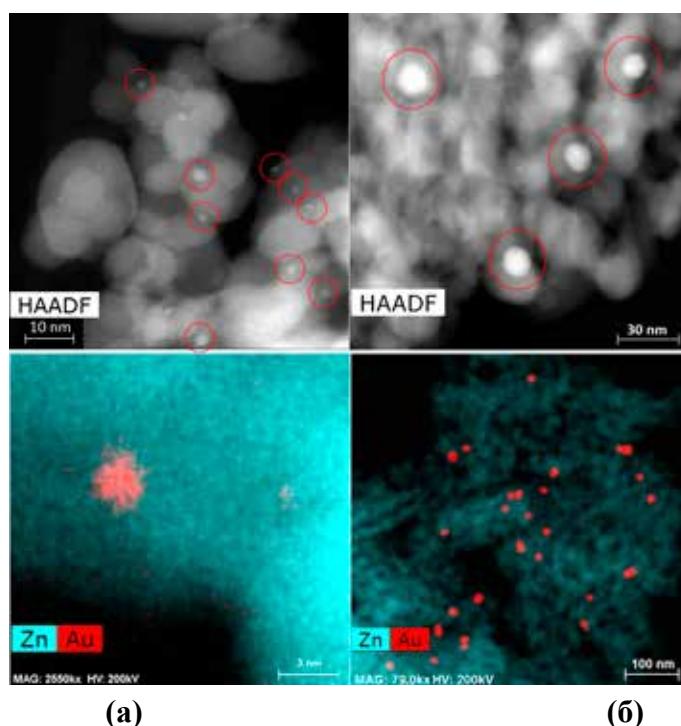


Рис. 1. Распределение кластеров золота в нанокompозитах  $\text{ZnO}(\text{Au})$ , полученных методами анионной адсорбции (а) и адсорбции золя (б).

Состав, кристаллическая структура и микроструктура наногетерогенных материалов изучены комплексом методов рентгеновской и электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, химического анализа ICP-MS. Модификаторы не только изменяют состояние поверхности, но и частично могут входить в объем зерна и образовывать твердые растворы с оксидом матрицы. Для всех полупроводниковых оксидов определены величины растворимости модификаторов.

Модификаторы оказывают существенное влияние на адсорбционную активность материалов. Природа, сила и концентрация кислотных и основных центров на поверхности наногетерогенных материалов определены в зависимости от природы модификатора методами термопрограммируемой десорбции ТПД, ИК спектроскопии с использованием зондовых молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  (рис. 2). Для материалов характерно наличие двух типов адсорбционных центров, обладающих различной кислотностью – слабых ( $T_{\text{дес.}} \sim 120 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и сильных ( $T_{\text{дес.}} \sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Слабые брэнстедовские кислотные центры представлены гидроксильными группами. Сильные адсорбционные центры представлены координационно ненасыщенными катионами металлов с льюисовской кислотностью. Окислительно-восстановительная активность наногетерогенных материалов изучена методом термопрограммируемого восстановления водородом. Для материалов модифицированных оксидами Pd, Pt и, в особенности, Ru, наблюдается смещение высокотемпературного максимума

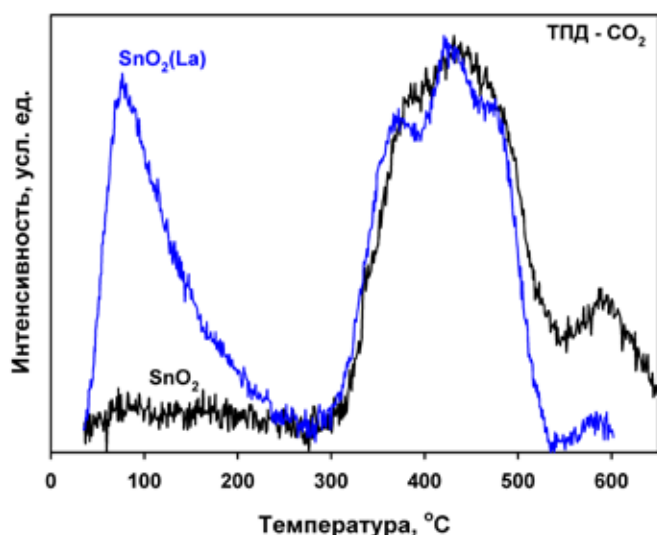


Рис. 2. Спектры ТПД- $\text{CO}_2$  для  $\text{SnO}_2$  и нанокompозита  $\text{SnO}_2(\text{La})$ .

поглощения водорода в низкотемпературную область. Это обусловлено каталитической активностью кластеров благородных металлов в нанокристаллической оксидной матрице.

Основная часть работы направлена на исследование сенсорных свойств наногетерогенных материалов. Сенсорные свойства: сенсорный сигнал, селективность, время отклика и возврата в исходное состояние, стабильность измерены при детектировании токсичных загрязнителей воздуха:  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  в диапазоне концентраций на уровне 0.5-10 ПДК. Для перечисленных газов установлены механизмы возникновения сенсорного сигнала и роль модификаторов. Определены материалы, представляющие интерес для создания полупроводниковых газовых сенсоров и мультисенсорных газоанализаторов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01470.

Публикации по гранту

- [1] Marikutsa A.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M., Inorganic Materials, 2016, 52, в печати.
- [2] Marikutsa A.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M., Inorganic Materials, 2015, 51, 1329 (doi: 10.1134/S002016851513004X).
- [3] Петухов И.А., Жукова А.А., Румянцева М.Н., Мешков Л.Л., Гаськов А.М. Неорган. материалы, 2016, 52, 3, (doi: 10.7868/S0002337X16010139)
- [4] Кривецкий В.В., Рожик Р.В., Румянцева М.Н., Мордвинова Н.Е., Смирнов А.В., Гаршев А.В., Гаськов А.М. Журн. неорган. химии, 2016, 61, 1421 (doi: 10.7868/S0044457X16110118)
- [5] Shaposhnik A., Ryabtsev S., Shao F., Hernandez-Ramirez F., Morante J., Zviagin A., Sizask E., Shaposhnik D., Procedia Engineering, 2014, 87, 951 (doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.314).
- [6] Samoilov A.M., Belenko S.V., Sharov M.K. et al., Russ. Journ. Gen. Chem., 2015, 85, 2242 (doi: 10.1134/S1070363215100059)
- [9] Иевлев В.М., Куцев С.Б., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Рябцев С.В., Босых М.А., Самойлов А.М., Неорган. материалы, 2016, 52, 757 (doi: 10.7868/S0002337X1607006X).

## Нанопроволоки, выращенные в сверхтекучем гелии, и их применение в катализе

Гордон Е.Б.

Институт проблем химической физики РАН, проспект Н.Н. Семенова 1, Черноголовка, 142432;  
эл. почта: gordon@icp.ac.ru

Использование одного из самых перспективных объектов нанотехнологии – квазиодномерных нанопроволок сдерживалось отсутствием универсальных методов их получения. Для этого требовалось найти универсальный темплейт, не позволяющий проволоке расти в поперечном направлении. В 2009 году такие темплейты были найдены нами в неожиданном и экзотическом месте – ими оказались квантованные вихри, возникающие при возмущении сверхтекучего гелия (He II). Они практически одномерны: при толщине менее  $1 \text{ \AA}$  их длина может достигать многих см. Благодаря силам Бернулли любые введенные в He II частицы имеют небольшое (для атомов около 10 К) сродство к вихрю. Этого оказалось достаточно, чтобы в He II осуществлялся специфический ультрабыстрый процесс коагуляции примесей. Действительно, захваченные внутрь вихря атомы и кластеры движутся навстречу друг другу, а не в произвольных направлениях как в объеме жидкости, поэтому вероятность их встречи в вихрях намного выше. Чем длиннее продукт коагуляции, тем больше энергия его связи с вихрем и тем дольше времени он проводит внутри него. В этом самоускоряющемся процессе квантованные вихри играют роль катализатора, а его продуктом должны быть очень тонкие нити. В развитом нами методе атомы и малые кластеры металлов вводились в сверхтекучий гелий посредством лазерной абляции погруженных в гелий металлических мишеней. Для всех исследованных металлов основным продуктом являлись длинные тонкие нанопроволоки хорошего качества и совершенной формы с диаметром, изменяющимся от 2 нм для тугоплавких металлов до 8 нм для легкоплавких.

Вообще-то He II обладает рекордно высокой теплопроводностью и следовало ожидать образования рыхлых, практически одноатомных цепочек. К счастью это оказалось не так и нанопроволоки имеют плотную, практически кристаллическую упаковку и диаметры, близкие к оптимальным для многих химических и физических приложений [1]. Такое поведение связано с существованием предельного потока тепла, выше которого в He II развивается турбулентность, разрушающая ламинарный поток нормальной компоненты, осуществляющий теплопередачу. Для объектов размером более микрона пороговый тепловой поток составляет около  $3 \text{ Вт/см}^2$ . Для нанообъектов его величина неизвестна, но надо учесть, что для предотвращения плавления при слиянии двух металлических шариков размером в 1 нм, необходима гигантская скорость отвода тепла - более  $10^5 \text{ Вт/см}^2$ .

Основаниями для нашего утверждения о том, что коагуляция металлических нанокластеров в He II сопровождается плавлением, являются плотная упаковка атомов в нанопроволоках, их «большой» по сравнению с толщиной сердцевинки вихря диаметр и наличие в продуктах металлических сфер идеальной формы с атомно-гладкой поверхностью [2]. На это же указывает совпадение диаметров экспериментально полученных нанопроволок из всех металлов с предсказаниями нашей модели, описывающей коагуляцию через плавление [3]. Однако, прямым доказательством плавления при коагуляции являются результаты недавно проведенных экспериментов по детектированию теплового излучения, сопровождающего конденсацию металлов в He II. Эксперименты с вольфрамом, молибденом и индием показывают прямую корреляцию интенсивности излучения с температурой плавления соответствующих металлов. Кроме того, они дают сведения о кинетике конденсации и о чрезвычайно интересном процессе остывания металлических наночастиц в He II.

Одним из наиболее перспективных физико-химических применений полученной нами наноплаутины является ее использование в качестве катализатора. В рамках гранта РФФИ на примере реакции окисления CO кислородом в проточном реакторе были изучены каталитические активности

наноплаути из золота, палладия, платины и ниобия и показано, что они по крайней мере не хуже чем для лучших нанокатализаторов из наночастиц этих металлов, иммобилизированных на поверхности диэлектриков и полупроводников [4-6].

В процессе выполнения работ по гранту РФ было обнаружено, что тонкие (диаметром  $d$  менее 4 – 5 нм) нанопроволоки, представляющие наибольший интерес для нанокатализа, в принципе, вне зависимости от метода их приготовления обладают чрезвычайно низкой температурной стабильностью. В частности, если нанопроволоки с  $d=7-8$  нм стабильны до температур, равных более 90% от температуры плавления соответствующего металла, то нанопроволоки с  $d=4$  нм распадаются на цепочки изолированных нанокластеров уже при нагреве до температур, составляющих 25% от температуры плавления [3]. Этот важный отрицательный эффект был объяснен нами сочетанием размораживания поверхностной подвижности атомов с рэлеевской неустойчивостью, возникающей в нанопроволоках толщиной в несколько атомных слоев.

Указанная неустойчивость не позволила нам пока достичь сверхзадачи проекта – определить, в какой мере можно влиять на эффективность нанокатализа небольшими (около 100 вольт) электрическими напряжениями, прилагаемыми к наноплаутине в целом. В настоящее время найдены пути преодоления этих затруднений: использование реакций, протекающих при температурах менее  $100^{\circ}\text{C}$ , а также применение наноплаути, стабильных до  $500-600^{\circ}\text{C}$ , в частности синтезированной нами вольфрам-платиновой наноплаути.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФ № 14-13-00574.

#### Публикации по гранту

[1] Gordon E.B., Bezryadin A.V., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I., *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2015, 516, 44 (doi: 10.1016/j.physc.2015.06.010).

[2] Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D. Khodos I.I., *Laser Physics Letters*, 2015, 12, 9, # 096002 (doi: 10.1088/1612-2011/12/9/096002).

[3] Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I., *J.Phys.Chem.A*, 2015, 119, 2490 (DOI: 10.1021/jp5087834).

[4] Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., Golubina E.V., *GOLD BULLETIN*, 2015, 48, 119 (doi: 10.1007/s13404-015-0168-y).

[5] Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И., Сизов В.Д., Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. ХВЭ, 2016, 50, 305 (DOI :10.7868/S0023119316040069)

[6] Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., *Theor. Experim. Chemistry*, 2016, 52, 75 (doi: 10.1007/s11237-016-9453-y).



## Создание коррозионностойких супергидрофобных и антиобледенительных покрытий с применением наносекундной лазерной обработки

*Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Ганне А.А., Бойнович Л.Б.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119071; эл. почта: emelyanenko.kirill@gmail.com

Модификация поверхности материалов ультракороткими лазерными импульсами приводит к формированию поверхностей с многомодальной шероховатостью. Последующая химическая обработка веществами с низкой поверхностной энергией (гидрофобными агентами) позволяет получить супергидрофобные покрытия с уникальными функциональными свойствами. Такие покрытия представляют значительный интерес как для исследований, так и для практических приложений. В частности, нами было показано, что материалам с супергидрофобными покрытиями, созданными с применением лазерного текстурирования, свойственна большая коррозионная стойкость [1-3], низкая адгезия ко льду [4-6], повышенное значение барьера гетерогенной нуклеации льда [7], обеспечивающая антиобледенительные свойства таких покрытий.

Развитая нами ранее стратегия создания супергидрофобных поверхностей включает решение трех задач. Первая задача – химическая обработка поверхности гидрофобным агентом для того, чтобы понизить поверхностную энергию обрабатываемого материала. Вторая – выбор подходящей формы элементов текстуры поверхности. Решение этих задач нацелено на получение поверхностей, характеризующихся юнговским углом смачивания, превышающим 90 градусов. Третья задача – обеспечение гетерогенного режима смачивания – решается подбором способа обработки (текстурирования) поверхности, приводящего к многомодальной шероховатости.

Текстурирование поверхности лазерной обработкой имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами, поскольку взаимодействие лазерного излучения с поверхностью может существенно и контролируемо изменить физико-химические свойства поверхностных слоев, такие как химический и фазовый составы [2, 8, 9], стойкость к истиранию, твердость и другие. Так, во-первых, быстрый локальный нагрев и быстрое охлаждение упрочняют поверхность, как за счет уменьшения размеров зерен, так и в связи с поверхностным концентрированием дефектов решетки. Во-вторых, нагрев поверхности в присутствии кислорода, при правильно подобранных параметрах лазерной обработки, приводит к образованию оксидных слоев с желаемым фазовым составом и толщиной. В-третьих, диффузионное спекание нагретой лазером поверхности с наночастицами, образующимися в плазме абляционного факела, обеспечивает высокую механическую стойкость слоя таких частиц. Кроме того, микротекстура покрытий защищает нанотекстуру, расположенную во впадинах микрорельефа, от механического разрушения при абразивных воздействиях. Исследования механической прочности супергидрофобных покрытий, полученных наносекундной лазерной обработкой, показали, что морфология поверхностей в значительной степени сохраняется после длительных кавитационной и абразивной нагрузок [8].

Дополнительными преимуществами лазерного текстурирования являются, во-первых, возможность последующей функционализации поверхности, во-вторых, способность покрытий к самозалечиванию, связанная с особенностями текстуры. Так, экспонирование образцов, текстурированных лазерным пучком, в плазме озона в присутствии УФ излучения приводит к обогащению поверхности гидроксильными группами, играющими роль активных центров для хемосорбции гидрофобного агента, что обеспечивает химическую стойкость супергидрофобного покрытия при длительном контакте с водными средами [10]. Уникальная способность супергидрофобных покрытий, полученных с помощью лазерного текстурирования, к самозалечиванию обеспечивается реадсорбцией гидрофобного агента на области поверхности, с которых гидрофобные молекулы были удалены во время абразивного или кавитационного

воздействия, причем источниками гидрофобных молекул могут выступать как поры в текстуре, сорбиовавшие гидрофобный агент на этапе изготовления, так и атмосферные загрязнения [8].

Комплексные исследования электрохимическими методами показали, что при длительном контакте с водными хлоридсодержащими средами покрытия характеризуются рекордно высокой стойкостью к коррозии, в том числе питтинговой [1-3]. Так, разность потенциалов питтингообразования и коррозии для супергидрофобных образцов составляет  $0.8 \div 1$  В, а значения поляризационных сопротивлений на четыре порядка превышают соответствующее сопротивление образца без покрытия, указывая на высокие барьерные свойства области контакта алюминий-магний-сплав / супергидрофобное покрытие / солевой раствор [1].

Исследования антиобледенительных свойств покрытий проводились методом изучения времен задержки кристаллизации. Образец с нанесенными на него каплями воды помещался в климатическую камеру, охлаждался до значительных отрицательных температур ( $-20$  °С), после чего измерялась зависимость доли замерзших капель от времени. Исследования показали существенно увеличенное время задержки кристаллизации переохлажденной воды на супергидрофобных покрытиях, по сравнению с материалом без покрытия. Так, для кристаллизации 90% капель при  $-20$  °С на супергидрофобном покрытии на алюминии для деионизованной воды требовалось 20 минут, а для 0.5М раствора NaCl требовалось больше 3 часов. В то же время, на материале без супергидрофобного покрытия кристаллизация происходила на этапе охлаждения до выхода на целевую температуру [7].

Таким образом, супергидрофобные покрытия, сделанные с применением наносекундного лазерного текстурирования, являются большим шагом по созданию надежных механически и коррозионно стойких антиобледенительных покрытий.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01076.**

Публикации по гранту

- [1] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 19500 (doi: 10.1021/acsami.5b06217).
- [2] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryayev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., Ganne A.A., Corr. Sci., 2016, in press (doi: 10.1016/j.corsci.2016.08.019).
- [3] Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., J. Electrochem. Soc., 2016, 163, C659 (doi: 10.1149/2.06781610jes).
- [4] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Доклады АН, Сер. хим., 2014, 459, 702 (doi: 10.7868/50869565214360122).
- [5] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Langmuir, 2014, 30, 12596 (doi: 10.1021/la503447f).
- [6] Ganne A.A., Lebed V.O., Gavrilov A.I., Colloids Surf., A, 2016, 499, 150 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.019).
- [7] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 3131 (doi: 10.1039/C5CP06988B).
- [8] Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B., Appl. Surf. Sci., 2015, 332, 513 (doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.202).
- [9] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryayev A.A., Appl. Surf. Sci., 2016, 379, 111 (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.056).
- [10] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Colloids Surf., A, 2015, 481, 167 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.003).

## Создание проводящих, магнитных и оптических материалов на основе молекулярных и анион-радикальных соединений фуллеренов

*Конарев Д.В., Фараонов М.А., Литвинов А.Л., Любовская Р.Н.*

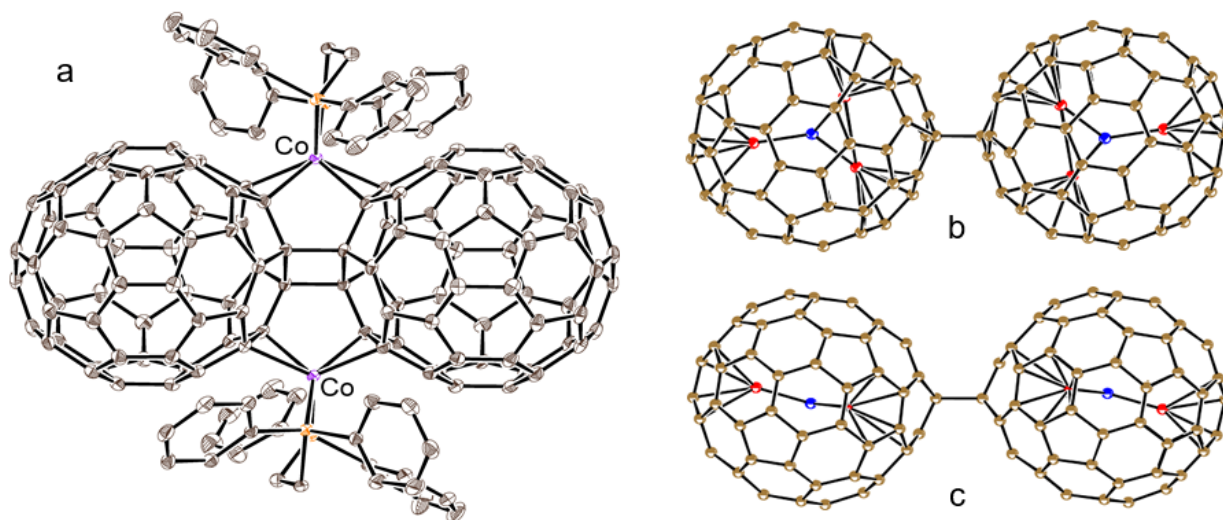
Институт проблем химической физика РАН, г. Черноголовка, 142432;

эл. почта: konarev3@yandex.ru

Задачей данного исследования является создание функциональных материалов на основе соединений фуллеренов, которые могут обладать широким набором физических свойств, включая металлическую проводимость, сосуществование высокой проводимости и магнитных взаимодействий, магнитные состояния с фрустрацией спинов, приводящие к возникновению состояния спиновой жидкости при низких температурах. Основным условием появления таких свойств в соединениях фуллеренов является наличие анион-радикального состояния и плотная упаковка анион-радикалов фуллеренов в структуре соединения.

Для реализации металлического состояния исследована возможность получения комплексов фуллеренов с частичным переносом заряда. Серия таких соединений с  $C_{60}$  была получена с катионом криптанда[2,2,2]( $Na^+$ ). В {криптанд[2,2,2]( $Na^+$ )} ( $C_{60}$ )<sub>3</sub><sup>-</sup> · 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (**1**), {криптанд[2,2,2]( $Na^+$ )} ( $C_{60}$ )<sub>2</sub><sup>-</sup> (**2**) и {криптанд[2,2,2]( $Na^+$ )}<sub>8</sub> ( $C_{60}$ )<sub>6</sub><sup>8-</sup> (**3**), исходя из соотношения фуллерена к катиону, реализуется нецелочисленная -0.33, -0.5 и -1.33 степень переноса заряда на фуллерен. Соединение **1** имеет плотно-упакованную 3D структуру из фуллеренов, образованную фрагментами гексагональных слоев, в которых реализуется металлическая проводимость (100-200 Сименс см<sup>-1</sup> в интервале 120-200 К) переходящую в проводимость полупроводникового типа при  $T < 120$  К. Металлическая проводимость сохраняется при хранении кристаллов на воздухе. Соединения **2** и **3** не показывают высокой проводимости из-за диспропорционирования зарядов [1].

Частичный перенос заряда реализован в {Co(dppe)<sub>2</sub>Cl}(C<sub>60</sub>) (**4**) и {Co(dppe)<sub>2</sub>Cl}(C<sub>70</sub>) · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (**5**). Частичный перенос заряда приводит к образованию в комплексах парамагнитных катионов Co<sup>II</sup>(dppe)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> и анион-радикалов C<sub>60(70)</sub><sup>•-</sup> [2].



**Рис. 1.** Вид на молекулярную структуру димера {Co(dppe)<sub>2</sub>Cl}(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>-C<sub>120</sub>) в **11** (a); Молекулярная структура димера (Sc<sub>3</sub>N@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>)<sub>2</sub>, связанного одиночной C-C связью. Вид на фрагменты Sc<sub>3</sub>N (b) и вдоль них (c).

В проекте предполагается получение соединений с сильной фрустрацией спинов в треугольной фуллереновой решетке, в которых подавляется антиферромагнитное упорядочение спинов. При низких температурах в таких системах можно ожидать возникновения состояния спиновой жидкости. Впервые удалось получить соль (Ph<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup>)(C<sub>60</sub><sup>•-</sup>) (**6**) с треугольным расположением

$C_{60}^{\bullet-}$ , в которой несмотря на сильные антиферромагнитные взаимодействия (температура Вейса -60 К) магнитного упорядочения не наблюдается вплоть до 1.9 К [3]. Получены так же другие соединения фуллеренов с катионами, имеющими  $C_{3v}$  симметрию, с треугольным расположением  $C_{60}^{\bullet-}$ :  $\{(Ph_3P)_3Au^+\}_2(C_{60}^{\bullet-})_2(C_{60}) \cdot C_6H_4Cl_2$  (**7**),  $\{Ph_3MeP^+\}(C_{60}^{\bullet-}) \cdot C_6H_5CN$  (**8**), и  $(CV^+)(C_{60}^{\bullet-}) \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$  (**9**) ( $CV^+$  - катион кристаллического фиолетового), но в них наблюдаются только слабые магнитные взаимодействия из-за больших расстояний между фуллеренами, диспропорционирования зарядов и димеризации  $C_{60}^{\bullet-}$ , соответственно [3-5]. Впервые получена соль эндометаллонитрида фуллерена (криптанд[2,2,2]) $Na^+(Sc_3N@I_h-C_{80}^-)^{\bullet-}$  димеризуются с образованием одиночной C-C связи между эндофуллеренами (Рис. 1а) [6].

Функциональные соединения могут быть получены и на основе координационных соединений переходных металлов с фуллеренами. Для этого молекулы фуллеренов должны быть уложены в димеры и полимеры посредством координации мостиковых атомов металлов, а так же быть в анион-радикальном состоянии. В рамках данного проекта нам впервые удалось получить димеры  $\{Co(dprpe)\}_2 (\mu_2-\eta^2, \eta^2-\eta^2, \eta^2-C_{120})$ , в которых молекулы фуллеренов связаны не только мостиковыми атомами металлов, но и углерод-углеродными связями (Рис. 1b и 1c) [7], что открывает возможности получения новых типов димерных и полимерных фуллереновых структур. Первые получен так же полимер, в котором фуллерены связаны мостиковыми атомами никеля в нулевой степени окисления [8]. Отработаны методы получения координационных соединений, в которых молекулы фуллеренов имеют существенный отрицательный заряд [9]. Все наши работы по координационным соединениям рассмотрены в новом обзоре, который выйдет в журнале "Успехи химии" [10].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00028.**

#### Публикации по гранту

- [1] Konarev D.V., Khasanov S.S., Ishikawa M., Yudanova E. I., Shevchun A.F., Mikhailov M.S., Stuzhin P.A., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Chem. Select, 2016, 1, 323, (doi: 10.1002/slct.201500021).
- [2] Konarev D.V., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Dalton Trans., 2016, 45, 6548, (doi: 10.1039/c5dt04627k).
- [3] Konarev D.V., Khasanov S.S., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. New J. Chem., 2016, 40, 2792, (doi: 10.1039/c5nj02886h).
- [4] Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Inorg. Chem., 2014, 53, 6850, (doi: 10.1021/ic500689n).
- [5] Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Ishikawa M., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Chem. Asian J., 2016, 11, 1705, (doi: 10.1002/asia.201600242).
- [6] Konarev D.V., Zorina L.V., Khasanov S.S., Popov A.A., Saito G., Lyubovskaya R.N., Chem. Commun., 2016, 52, 10763, (doi: 10.1039/c6cc05550h)
- [7] Konarev D.V., Troyanov S.I., Ustimenko K.A., Nakano Y., Shestakov A. F., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Inorg. Chem., 2015, 54, 4597, (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00637).
- [8] Konarev D.V., Khasanov S.S., Nakano Y., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Inorg. Chem., 2014, 53, 11960, (doi: 10.1021/ic501551y).
- [9] Konarev D.V., Troyanov S.I., Kuzmin A.V., Nakano Y., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., Organometallics, 2015, 34, 879, (doi: 10.1021/om501210s).
- [10] Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская, Успехи Химии, 2016, в печати, (doi: 10.1070/RCR4645).

## Низкоразмерные неорганические наноматериалы: от графена к другим слоистым структурам

*Артемкина С.Б., Козлова М.Н., Полтарак П.А., Леднева А.Ю., Грайфер Е.Д.,*

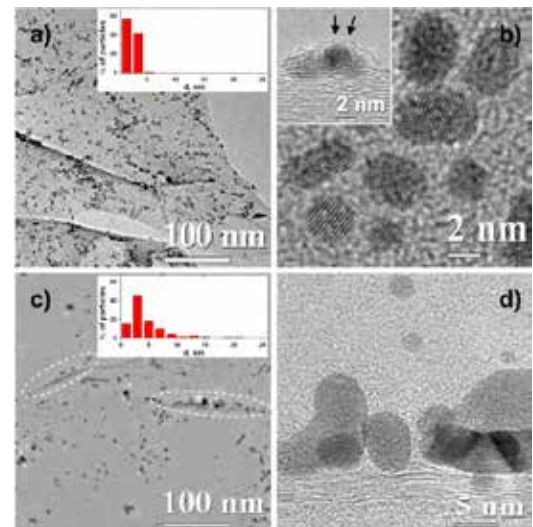
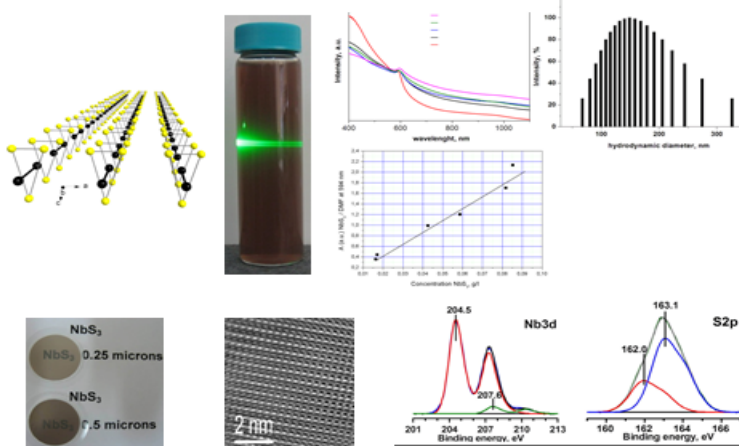
Кузнецов В.А., Федоров В.Е.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, п  
р-т Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090;  
эл. почта artem@niic.nsc.ru

В последние годы в связи с открытием графена и общим интересом к наноматериалам значительно повысилось внимание к другим родственным слоистым системам. Подобные материалы обладают рядом замечательных свойств, которые можно использовать при создании катализаторов, сенсоров, электродных материалов химических источников тока, преобразователей солнечной энергии, и т.д.

В данном докладе сообщаются результаты по экспериментальному исследованию кристаллической, электронной структуры и физико-химических свойств важнейших представителей неорганических слоистых материалов – мультислойного графена, гексагонального нитрида бора h-BN, дихалькогенидов и трихалькогенидов переходных металлов  $MQ_2$  и  $MQ_3$  ( $M = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Q = S, Se, Te$ ), халькогенидов висмута  $Bi_2Q_3$  и др., включая образование коллоидных дисперсий этих высокорасщепленных материалов, получение и свойства тонких пленок и композитов с благородными металлами. В качестве примера, на рисунке слева показаны некоторые результаты по получению и свойствам коллоидных дисперсий и тонких пленок трисульфида ниобия, а справа – показаны данные ВРПЭМ композита Pt/графен.

Получение тонких пленок трихалькогенидов ниобия  $NbS_3$  из их коллоидных дисперсий в органических растворителях



Коллоидные дисперсии исследованных слоистых соединений получают путем ультразвуковой обработки материалов в среде ДМФА, ацетонитрила, изопропанола, n-метилпирролидона и др.; при этом образуются наночастицы с латеральными размерами 100-300 нм и толщиной от 1 до 10-20 атомных слоев [1], [2], [4], [7]. При фильтровании коллоидных растворов или напылении их на горячую подложку можно получить тонкие пленки халькогенидов металлов, химическая идентичность которых подтверждена методами рентгеновской дифракции, КР-спектроскопии, электронной микроскопии. Восстановлением солей переходных металлов в среде коллоидных растворов можно получать композиты различного состава. Получен композит Pt/графен (средний размер частиц Pt ~ 2 нм), в котором отсутствуют кислород-содержащие группировки, а частицы платины в основном стабилизированы в местах линейных дефектов малослойного графита. Композит использовали в качестве катализатора реакции окисления угарного газа [3].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00674.**

## Публикации по гранту

- [1] Artemkina S.B., Podlipskaya T.Yu., Bulavchenko A.I., Komonov A.I., Mironov Yu.V., Fedorov V.E., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, 461, 30 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.07.021).
- [2] Kozlova M.N., Mironov Y.V., Grayfer E.D., Smolentsev A.I., Zaikovskii V.I., Nebogatikova N.A., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E., *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 12, 4639 (doi: 10.1002/chem.201406428).
- [3] Grayfer E.D., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Vilkov O.Y., Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Fedorov V.E., *Carbon*, 2015, 89, 290 (doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.050).
- [4] Kuznetsov V.A., Berdinsky A.S., Ledneva A.Yu., Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Fedorov V.E., *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2015, 226, 5 (doi: 10.1016/j.sna.2015.02.020).
- [5] Романенко А.И., Федоров В.Е., Артемкина С.Б., Анисеева О.Б., *Физика тв. тела*, 2015, 57, 9, 1802 (doi: 10.1134/S1063783415090292).
- [6] Ryzhikov M.R., Slepков V.A., Kozlova S.G., Gabuda S.P., Fedorov V.E., *J. Comp. Chem.*, 2015, 36, 28, 2131 (doi: 10.1002/jcc.24188).
- [7] Полтарак П.А., Артемкина С.Б., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Федоров В.Е. *Изв. Ак. наук. Сер. хим.*, 2015, 8, 1850 (WOS:000375794800018).
- [8] V.A. Kuznetsov, A.S. Berdinsky, A.Yu. Ledneva, S.B. Artemkina, M.S. Tarasenko, and V.E. Fedorov Strain-sensing Element Based on Layered Sulfide Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>. 38th International convention on information and communication technology, electronics and microelectronics. Program. May 25-29, 2015, Opatija, Croatia - Adriatic Coast (2015 г.) (doi: 10.1109/MIPRO.2015.7160230).
- [9] G.E. Yakovleva, A. S. Berdinsky, A. I. Romanenko, S. P. Khabarov, V.E. Fedorov The conductivity and TEMF of MoS<sub>2</sub> with Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> additive. 38th international convention on information and communication technology, electronics and microelectronics. Program. May 25-29, 2015, Opatija, Croatia - Adriatic Coast (2015 г.) (doi: 10.1109/MIPRO.2015.7160229).
- [10] Yakovleva G.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Ledneva A.Y., Kuznetsov V.A., Han M.K., Kim S.J., Fedorov V.E. Thermoelectric properties of polycrystalline WS<sub>2</sub> and solid solutions of W<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>-ySe<sub>y</sub> types // 2016 39th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO) / Под ред. Biljanovic P.10.1109/MIPRO.2016.7522100 Opatija, Croatia: Croatian Society MIPRO, 2016. С. 5-9. (doi: 10.1109/MIPRO.2016.7522100).

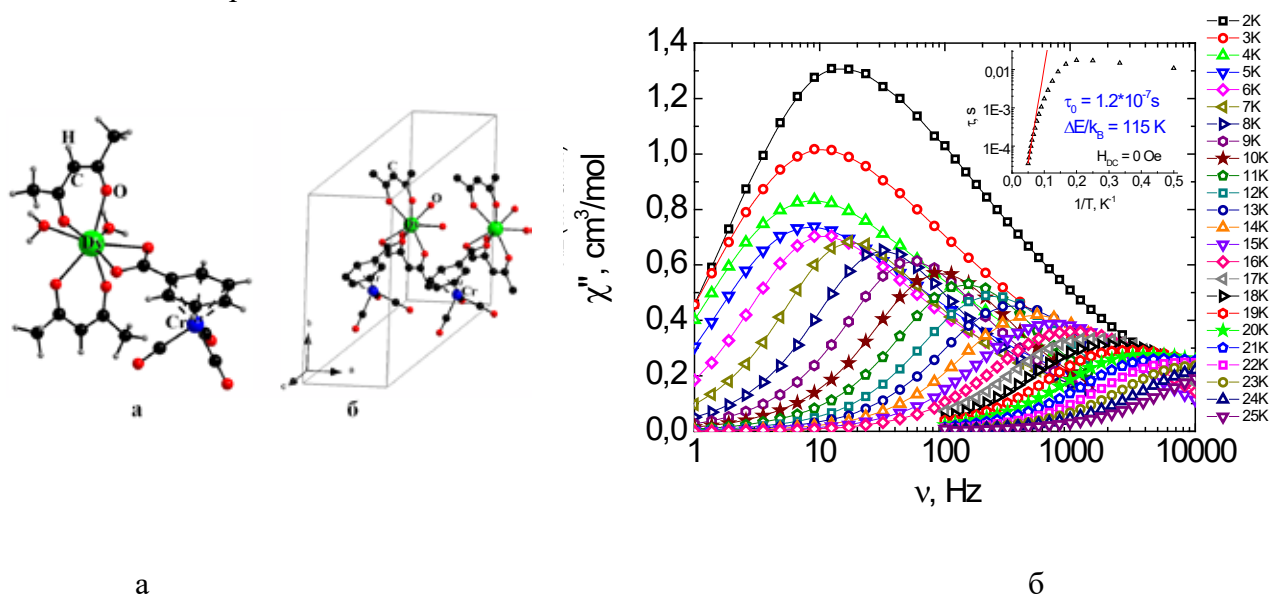
## Магнитное поведение карбоксилатов и β-дикетонатов лантанидов, содержащих в составе остовообразующего лиганда металлорганические фрагменты

*Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Стародуб А.М., Гуськов А.В., Новоторцев В.М.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: nnefimov@narod.ru

Интерес к координационным соединениям лантанидов в настоящее время достаточно высок, что обусловлено прежде всего их уникальными магнитными свойствами, причем значительное внимание уделяется исследованиям β-дикетонатных и карбоксилатных производных. Молекулярные магниты (single-molecule magnets, SMM) представляют собой объекты молекулярного масштаба, демонстрирующие свойства, характерные для объемных магнитных материалов. Большинство известных в настоящее время SMM составляют координационные соединения, молекулы которых содержат несколько ионов 3d-металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов и при очень низких температурах обладают способностью сохранять в течение определенного времени остаточную намагниченность. Их можно рассматривать как элементы высокоплотной магнитной памяти, т.е. в качестве перспективных компонентов для хранения информации. Тем не менее, исследования SMM, содержащих ионы лантанидов, находятся только в начале пути. Интересную, но мало исследованную группу карбоксилатных и β-дикетонатных производных лантанидов представляют комплексы, в которых в состав остовообразующего лиганда (карбоксилата/β-дикетона) входят стабильные металлоорганические фрагменты – производные ферроцена ((η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe), цимантрена ((η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>) и бенхротрена ((η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>). Сведения о соединениях этих классов в литературе или отсутствуют, или очень ограничены и фрагментарны.

В рамках настоящего проекта был проведен синтез и комплексное физико-химическое исследование ряда новых соединений: биядерных [1] и полимерных [2] цимантренкарбоксилатов тяжелых лантанидов; ацетатов-цимантренкарбоксилатов [3]; 1D-ацетилацетонат-цимантренкарбоксилатов [4]; ферроценоилацетонатов [5, 6] РЗМ. Одним из основных направлений работ является подробное исследование магнитного поведения новых соединений.



**Рис. 1.** Молекулярная структура (а) и частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (б) [Dy(acac)<sub>2</sub>(BcrCOO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Bcr=(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>).

На настоящий момент выполнен синтез и исследования магнитного поведения моноядерных  $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) и 1D-полимерных  $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) бенхротренкарбоксилатов. Измерения динамической магнитной восприимчивости показали наличие медленной магнитной релаксации при температурах ниже 20 К для моноядерных комплексов  $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) и 1D-полимерных комплексов  $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), что свидетельствует о проявлении ими свойств SMMs. Медленная магнитная релаксация для моноядерного бенхротренкарбоксилата-ацетилацетоната Dy обнаружены при температурах до 20 К с рекордным для карбоксилатных комплексов барьером 115 К (рис.1). На примере моноядерных комплексов показано влияние на свойства SMM особенностей электронной структуры ионов лантанидов. Выявлено существенное влияние изменения локальной молекулярной симметрии и даже незначительных искажений координационной геометрии на характеристики SMM. Показано, что наличие нескольких атомов диспрозия в одной молекуле негативно сказывается на свойствах SMM.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00938.

Публикации по гранту

- [1] Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Новоторцев В.М., Коорд. химия, 2015, 41, 131 (doi: 10.7868/S0132344X15030069)
- [2] Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Новоторцев В.М., Коорд. химия, 2015, 41, 736 (doi: 10.7868/S0132344X15120038)
- [3] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kiryankin D.I., Tyurin A.V., Gavrikov A.V., Novotortsev V.M., Polyhedron 2015, 85, 941 (doi: 10.1016/j.poly.2014.09.040).
- [4] Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kiryankin D.I., Bykov M.A., Ryumin M.A., Novotortsev V.M., Polyhedron 2015, 102, 48 (doi:10.1016/j.poly.2015.07.063).
- [5] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Rouzieres M., Kiskin M.A., Clerac R., Novotortsev V.M., Dalton Trans. 2016, 45, 6405 (doi: 10.1039/c5dt04948b)
- [6] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M., J. Coord. Chem., 2016 (doi: 10.1080/00958972.2016.1217409).



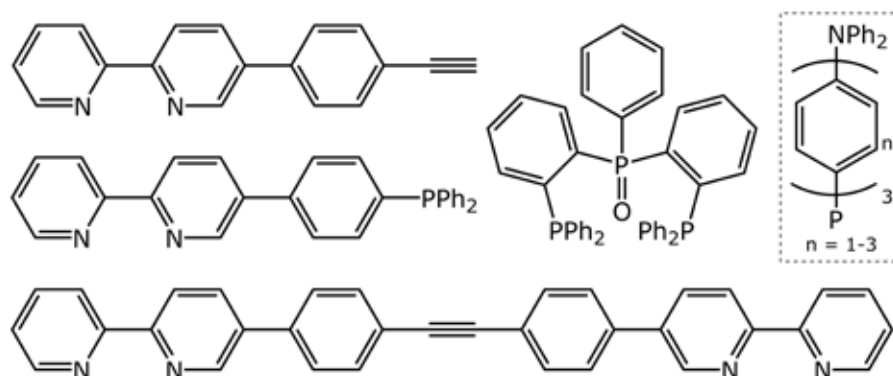
## Молекулярные эмиттеры ближнего ИК диапазона на основе *d-f* гетерометаллических комплексов: дизайн *d*-блоков

Грачева Е.В.<sup>1</sup>, Шакирова Ю.Р.<sup>1</sup>, Кошевой И.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский проспект 26, г. Санкт-Петербург, 198504; эл. почта: bird231102@mail.ru

<sup>2</sup> Институт химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, 80101

Целью проекта является направленный синтез и исследование свойств люминесцентных координационных соединений, обладающих заданными функциональными характеристиками. Конкретной задачей проекта является создание нового поколения комплексных соединений, обладающих заданными функциональными свойствами, а именно, молекулярных эмиттеров на основе *d-f* гетерометаллических ансамблей с управляемой фотоэмиссией. Одним из ключевых моментов проекта является разработка методов направленного синтеза люминесцентных гетерометаллических молекулярных комплексов, реализуемых через применение политопных гетерофункциональных мостиковых лигандов, которые способны селективно связывать в одной молекуле *d*- и *f*-хромофорные центры.



**Рис. 1.** Стереохимически жесткие политопные гетерофункциональные мостиковые лиганды, синтезированные в рамках проекта и принципиально пригодные для сборки *d-f* гетероядерных комплексов.

На сегодняшний день, в рамках проекта синтезирован ряд политопных гетерофункциональных лигандов, несущих «мягкую» и «жесткую» функции, а так же представительный ряд хромофорных комплексов *d*-элементов (Au, Pt, Re, Ir) на их основе, эмиссия которых полностью перекрывает видимый и БИК диапазон. Все эти комплексы будут протестированы и использованы в качестве *d*-блоков (сенсibilizаторов) для дизайна заявленных люминесцентных *d-f* гетерометаллических молекулярных ансамблей. Работа выполнена с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10064.

Публикации по гранту

[1] I. Kondrasenko, Zheng-Hua Tsai, Kun-you Chung, Yi-Ting Chen, Y. Ershova, A. Domenech-Carbo, Wen-Yi Hung, Pi-Tai Chou, A. J. Karttunen, and I.O. Koshevoy, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 10968-10976 (DOI: 10.1021/acsami.6b01041).

[2] Thuy Minh Dau, B. Darko Asamoah, A. Belyaev, Gomathy Chakkaradhari, P. Hirva, J. Jänis, E.V. Grachova, S.P. Tunik and I.O. Koshevoy, Dalton Trans., 2016 (DOI: 10.1039/c6dt02435a).

[3] A. Belyaev, Thuy Minh Dau, J. Jänis, E.V. Grachova, S.P. Tunik and I.O. Koshevoy, Organometallics, submitted.

## Пилларарены как новая синтетическая платформа для создания электрохимических (био)сенсоров

*Евтюгин Г.А., Стойков И.И.*

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Кремлевская, 18, г. Казань, 420008; эл. почта: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Решение задач медицинской диагностики для персонифицированной медицины и оказания помощи больному вне медицинского учреждения (point-of-care diagnostics) ставит задачу всемерного расширения перечня компактных средств химического анализа. Решение ее требует расширения перечня соответствующих сенсоров и биосенсоров, достижение характеристик, требуемых в соответствии с их назначением, развития универсальной элементной базы и поиска новых подходов к генерации и обработке сигнала. В рамках проекта РНФ 14-13-00058 предложен и реализован в различных (био)сенсорах новый подход к созданию высокоселективных и чувствительных сенсоров на основе использования новой синтетической платформы – пиллар[5]арена и его замещенных.

Проведен синтез более 30 новых производных пиллар[5]арена (включая моно- и деказамещенные), содержащих амидные, четвертичные аммониевые и аминокгруппы, фрагменты глицина и глицилглицина. Структуры и состав всех соединений установлены с помощью одномерной ЯМР-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и двумерной ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии и элементного анализа. Разработаны методики селективного получения пиллар[5]аренов, содержащих один, два, три и пять хиноновых фрагментов путем окисления церий(IV)-аммоний нитратом 1,4-диметоксибензолных фрагментов макроцикла в мягких условиях [1]. Разработан блочный синтез бис- и триспиллар[5]аренов, содержащих сложноэфирные и амидные группы, с терминальными макроциклическими фрагментами, основанный на функционализации монозамещенного макроцикла. Установлена стереоселективность образования двух пар стереоизомеров pSR/pRR и pRS/pSS деказамещенных пиллар[5]аренов, содержащих (R)-(+)-1-фенилэтан-1-ацетамидные или (S)-(-)-1-фенилэтан-1-ацетамидные фрагменты, подтвержденная методом спектроскопии кругового дихроизма [2]. Синтезированные деказамещенные пиллар[5]арены, содержащие пирролидинные и морфолидинные фрагменты, образуют комплексы с катионами щелочных металлов состава 1:1, наиболее эффективно связывается катион лития. Пиллар[5]арен с глицилглицидными фрагментами способен образовывать в воде агрегаты с красителем Бисмарком коричневым Y с монодисперсным распределением (индекс полидисперсности 0.17) при концентрации макроцикла  $1 \times 10^{-5}$  М [3]. Они использованы для высокочувствительного определения ряда антиоксидантов. Синтезированы катионные водорастворимые производные пиллар[5]арена с включением триалкиламмонийных группировок и охарактеризовано их взаимодействие с *n*-толуилсульфокислотой и метиловым оранжевым [4]. Амидные производные показали селективность связывания гидрофосфат-аниона [5].

Полученные пиллар[5]арены с успехом использованы для создания электрохимических сенсоров и биосенсоров. Исследовано электрохимическое поведение незамещенного пиллар[5]арена на стеклоуглеродном электроде и показана возможность высокоселективного определения ионов меди (II), накапливающихся на медиаторе, в режиме инверсионной вольтамперометрии (предел обнаружения *n* нМ [5]). Проведена оценка степени окисления исходного субстрата и влияние подложки на обратимость электронного переноса. Разработаны потенциметрические твердоконтактные сенсоры на основе незамещенного и замещенного пирролидинными и морфолидинными фрагментами пиллар[5]арена для определения ионов переходных металлов с субмикромольными пределами обнаружения.

Предложен новый способ регистрации сигнала электрохимических сенсоров, основанный на влиянии аналита на степень агрегации пиллар[5]арена на поверхности электрода, модифицированного углеродной чернью. Инкубирование сенсора в растворе слабых органических кислот, гидрофосфата

или ДНК приводит к нарушению системы водородных связей как основы агрегации и изменению обратимости окисления-восстановления пиллар[5]арена, регистрируемому вольтамперометрически [7].

Предложена универсальная платформа для измерения сигналов электрохимических биосенсоров на основе электродов, модифицированных пиллар[5]ареном с ковалентно пришитым красителем (нейтральный красный, толуидин). Сигналом является изменение скорости внутримолекулярного электронного обмена в результате внедрения в слой молекул аналита. Новый подход реализован на примере определения цитохром *c* в субнаномолярном интервале его концентраций [9]. Другим примером использования пиллар[5]арена стал ацетилхолинэстеразный биосенсор на пестициды с рекордным значением предела обнаружения малаоксона (1 пМ) и возможностью прямого анализа в экстрактах из овощей и соках [10].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00058.**

#### Публикации по гранту

1. Shurpik, D.N. Selective stepwise oxidation of 1,4-decamethoxypillar[5]arene / D.N. Shurpik, P.L.Padnya, L.I. Makhmutova, L.S.Yakimova, I.I. Stoikov // *New Journal of Chemistry*. - V. 39, № 12. - 2015. - P. 9215-9220 (doi: 10.1039/c5nj01951f).
2. Shurpik, D.N. Synthesis and properties of chiral nanoparticles based on (pS)- and (pR)-decasubstituted pillar[5]arenes containing secondary amide fragments / D.N. Shurpik, P.L. Padnya, V.G. Evtugyn, T.A. Mukhametzyanov, A.A. Khannanov, M.P. Kutryeva, I.I. Stoikov // *RSC Advances*. - 2016. - V. 6 (11). - P. 9124-9131 (doi: 10.1039/c5ra25562g).
3. Shurpik, D.N. Synthesis of new decasubstituted pillar[5]arenes containing glycine fragments and their interactions with Bismarck brown Y / N. Shurpik, P.L.Padnya, L.T. Basimova, V.V. Plemenkov, I.I. Stoikov // *Mendeleev Commun.* - 2015. - V.25, № 5. - P. 432-434 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.011).
4. Yakimova, L. S. Highly selective binding of methyl orange dye by cationic water-soluble pillar[5]arenes / L. S. Yakimova, D. N. Shurpik, L. H. Gilmanova, A. R. Makhmutova, A. Rakhimbekova, I. I. Stoikov // *Org. Biomol. Chem.* - 2016. - V. 14. - P. 4233-4238 (doi: 10.1039/c6ob00539j).
5. Yakimova, L. S. Amide-functionalized pillar[5]arenes as novel type of macrocyclic receptors for the sensing of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion / L. S. Yakimova, D. N. Shurpik, I. I. Stoikov // *Chem. Comm.* - 2016. (doi: 10.1039/C6CC05797G).
6. Smolko, V.A. Electrochemical behavior of pillar[5]arene on glassy carbon electrode and its interaction with Cu<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions [Text] / V.A.Smolko, D.N. Shurpik, R.V. Shamagsumova, A.V. Porfireva, V.G. Evtugyn, L.S. Yakimova, I.I. Stoikov, G.A.Evtugyn // *Electrochimica Acta*. - 2014. - V.147. - P.726-734 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.007>).
7. Stoikova, E.E. Solid-contact potentiometric sensor based on polyaniline and unsubstituted pillar[5]arene [Text] / E.E. Stoikova, M.I. Sorvin, D.N. Shurpik, H.C. Budnikov, I.I. Stoikov, G.A. Evtugyn // *Electroanalysis*. - 2015. - V.27. - P.440-449 (doi: 10.1002/elan.201400494).
8. Smolko, V. Organic acid and DNA Sensing with electrochemical sensor based on carbon black and pillar[5]arene [Text] / V.Smolko, D.Shurpik, V.Evtugyn, I.Stoikov, G.Evtugyn // *Electroanalysis*. - 2016. - Vol.28, №6. - P.1391-1400 (10.1002/elan.201501080).
9. Stepanova, V.B. Label-free electrochemical aptasensor for cytochrome c detection using pillar[5]arene bearing neutral red [Text] / V.B.Stepanova, D.N.Shurpik, V.G.Evtugyn, I.I.Stoikov, G.A.Evtugyn, Yu.N.Osin, T.Hianik // *Sens. Actuators B*. - 2016. - V.225. - P.57-65 (<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.snb.2015.11.023>).
10. Shamagsumova, R. Acetylcholinesterase biosensor for inhibitor measurements based on glassy carbon electrode modified with carbon black and pillar[5]arene [Text] / R.V. Shamagsumova, D.N. Shurpik, P.L.Padnya, I.I.Stoikov, G.A.Evtugyn // *Talanta*. - 2015. - V.144. - P.559-568 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.007>).

## Физико-химические основы процесса переработки нефтетитановой руды

*Занавескин К.Л.<sup>1,2</sup> Занавескина С.М.<sup>2</sup> Масленников А.Н.<sup>2</sup> Политова Е.Д.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

На территории России из всех запасов тяжелых высоковязких нефтей и битумов промышленных категорий 14% приходится на Ярегское нефтетитановое месторождение (Республика Коми). В верхней части продуктивного горизонта месторождения находится кварцевый песчаник, пропитанный высоковязкой нефтью, в нижней части залегает нефтетитановая руда. В настоящее время на месторождении ведется добыча нефти только из верхнего горизонта. При этом нижний горизонт, содержащий нефтетитановую руду, не разрабатывается. Нефтетитановая руда представляет собой пропитанный нефтью кварц-лейкоксеновый песчаник, в состав которого, помимо диоксида титана в виде примесей входит целый ряд редких и редкоземельных элементов, в том числе: ванадий, цирконий, ниобий и тантал, а также редкоземельные металлы иттриевой и цериевой групп. Следует отметить, что Ярегское месторождение является одним из крупнейших в мире месторождений титана, его запасы составляет более 50% общероссийских запасов титанового сырья. Не смотря на то, что месторождение является наиболее изученным и подготовленным к освоению, приступить к добыче нефтетитановой руды препятствует отсутствие технических решений по переработке кварц-лейкоксенового концентрата.

В опытно-промышленном масштабе была отработана технология переработки нефтетитановой руды, основными стадиями которой являются: дезинтеграция руды, флотация с отделением в пенный продукт коллективного нефтетитанового концентрата, выделение нефти из коллективного концентрата методом экстракции, удаления остатков нефти из рудной составляющей методом окислительного обжига. В результате добычи высоковязкой нефти образуется кварц-лейкоксеновый концентрат, содержащий около 50%  $TiO_2$  и 40%  $SiO_2$ . Высокое содержание примеси кварца не позволяет перерабатывать концентрат ни по одной из действующих технологий. Разработка физико-химических основ извлечения редких и редкоземельных металлов из нефтетитанового концентрата Ярегского месторождения является актуальной задачей. Решение поставленной задачи позволит приступить к полномасштабному освоению месторождения тем самым решить проблему обеспечения титановой отрасли отечественным сырьём. Кроме замещения импорта титановых концентратов комплексное использование нефтетитановой руды существенно повысит рентабельность добычи высоковязкой нефти на месторождении.

Наши исследования [1] показали, что основными минералами Ярегского концентрата являются полиморфные модификации  $TiO_2$  — рутил и анатаз, а также кварц и в меньшей степени измененные алюмосиликаты. Эти минералы определяют полиминеральный состав зерен лейкоксена в концентрате. Рудные минералы рутил, анатаз, циркон и монацит являются главными носителями всех ценных компонентов концентрата, а именно редких и редкоземельных элементов, таких как титан, ниобий, тантал, ванадий, цирконий и сумма РЗМ цериевой и иттриевой групп. Около 40 % зерен кварца в концентрате не связано с лейкоксеном и могут быть отделены физическими методами обогащения. Однако в силу особенностей полиминерального состава и сложной структуры зерен лейкоксена получение кондиционного продукта из концентрата без применения гидрометаллургических процессов невозможно.

Дальнейшее обогащение концентрата можно осуществить методом автоклавного выщелачивания. В основе этого процесса лежат реакции взаимодействия щелочи с нерудными минеральными примесями, приводящие к их растворению. В результате автоклавного выщелачивания концентрата образуется шламовая фракция. Основной причиной образования шлама является протекание побочных реакций взаимодействия щелочи как с минеральными примесями, так и с рудной составляющей концентрата. Помимо целевой реакции взаимодействия кварца со щелочью в

процессе выщелачивания могут протекать побочные реакции, приводящие к образованию содалита, магнетита, титаната натрия, метатитановой кислоты и титаносиликата натрия [2]. Если образование титаносодержащих примесей можно контролировать, изменяя условия проведения процесса выщелачивания, то содержание содалита определяется только начальной концентрацией оксида алюминия.

Экспериментально показано, что содалит является нежелательной примесью, уменьшающей степень превращения  $TiO_2$  в  $TiCl_4$ . В процессе хлорирования содалит превращается в алюмокремниевую шпинель, которая инертна к воздействию хлора и накапливается в реакционной зоне. По мере накопления шпинель равномерно покрывает частицы концентрата, затрудняя подвод реагентов к поверхности  $TiO_2$ . В результате процесс хлорирования практически останавливается. Обработка автоклавного концентрата 0,1 моль/л раствором  $HCl$  позволяет удалить содалит, а полученный продукт пригоден для переработки на  $TiCl_4$ .

Дальнейшие исследования [3] показали, что крупность зерен автоклавного концентрата оказывает существенное влияние на процесс его переработки в тетрахлорид титана в реакторе кипящего слоя. С одной стороны применение измельченного сырья позволяет несколько увеличить скорость реакции, с другой стороны приводит к повышению пылеуноса  $TiO_2$  из реакционной массы. При этом крупность зерен кварц-лейкоксового концентрата практически не сказывается на скорости процесса его переработки в автоклавный концентрат методом выщелачивания. Поэтому для снижения потерь  $TiO_2$  в процессах переработки рационально использовать кварц-лейкоксовый концентрат естественного класса крупности.

В процессе выщелачивания меняются физические свойства концентрата, увеличивается удельная поверхность зерен, изменяется удельный вес. Наши исследования [4] позволили установить, что изменение физических свойств концентрата зависит исключительно от степени конверсии диоксида кремния и не зависят от условий проведения процесса – температуры, концентрации щелочи, плотности пульпы и т.д. При этом автоклавный концентрат с содержанием диоксида титана 95% имеет развитую поверхность  $S_{уд} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$  и низкую насыпную плотность -  $1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ .

На следующем этапе наших исследований была изучена кинетика выщелачивания диоксида кремния. Эксперименты проводились в интервале температур  $120-180^\circ\text{C}$ , интервале концентраций  $NaOH$  2,5-30% и давлении до 15 атм. Исследовано влияние температуры, концентрации щелочи, размера зерен концентрата на скорость растворения примесей в концентрате. Установлен вид кинетического уравнения растворения кварца, порядок по  $NaOH$  равен 0,38, энергия активации  $E_a = 77,2 \pm 6,1 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Экспериментально показано, что полученная кинетическая модель адекватно описывает процесс автоклавного выщелачивания.

Полученные данные предназначены для создания и оптимизации технологической схемы переработки нефтетитановой руды Ярегского месторождения с получением качественного титанового концентрата – импортозамещающего сырья для титановой отрасли РФ.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00171.**

#### Публикации по гранту

[1] Занавескин К.Л., Масленников А. Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Особенности химического и минерального состава черного кварц-лейкоксового концентрата ярегского месторождения Обогащение руд, 2015, № 5, с. 25-32, (doi: 10.17580/or.2015.05.05).

[2] Занавескин К.Л., Масленников А. Н., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Автоклавная переработка кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Цветные металлы, 2016, № 3, с. 49-56 (doi: 10.17580/tsm.2016.03.08).

[3] Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Влияние гранулометрического состава на переработку лейкоксового концентрата Ярегского месторождения в тетрахлорид титана // Цветные металлы, 2016, № 10, в печати.

[4] Zhanaveskin K. L., Lukashev R. V., Maslennikov A.N., Terekhov A. V., Makhin M. N., and Zhanaveskin L.N. Preparation of Porous Materials from a Leucoxene Concentrate Inorganic Materials, 2016, Vol. 52, No. 8, pp. 796–801 (doi: 10.1134/S0020168516080185).

## Получение стекол системы Ge – S, легированных висмутом, и исследование их ик люминесценции

*Суханов М.В.<sup>1</sup>, Филипповский Д.В.<sup>2</sup>, Ермаков Р.П.<sup>2</sup>, Вельмузов А.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> – Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Тропинина 49, г. Н.Новгород, 603950; эл. почта: sukhanov@ihps.nnov.ru

<sup>2</sup> – Научный центр волоконной оптики РАН, Вавилова 38, г. Москва, 119333

Висмутсодержащие материалы рассматриваются как перспективные активные среды лазеров и оптических усилителей, работающих в ближнем ИК-диапазоне. Несмотря на то, что в настоящее время получена лазерная генерация и оптическое усиление в кварцевых стеклах, легированных висмутом, продолжается поиск новых материалов, обладающих более широкой областью прозрачности в ИК диапазоне, пригодных для изготовления волоконных световодов, а также остается актуальным вопрос о природе центров люминесценции в висмутсодержащих материалах. В этой связи интерес представляют халькогенидные стекла системы Ge – S, прозрачные в области от видимого до среднего ИК диапазона, нетоксичные и обладающие высокими термическими характеристиками.

В настоящей работе разработана методика синтеза, получены и исследованы методами рентгенофазового анализа, высокотемпературной рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимом диапазоне стекла состава  $\text{GeS}_x$  ( $1.2 \leq x \leq 2.3$ ),  $\text{Ge}_x\text{As}_{10}\text{S}_{90-x}$ ,  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{S}_{80-x}$  ( $x = 30, 35, 40$ ),  $\text{Ge}_{40-0.4x}\text{As}_x\text{S}_{60-0.6x}$  ( $\text{S}/\text{Ge} = 1.5$ ,  $x = 0.5, 1, 2, 5$ ), содержащие 0–5 ат.% висмута.

Стекла приготовлены сплавлением особоочищенных простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах. Исследована люминесценция стекол в диапазоне 1–3 мкм. Стекла  $\text{GeS}_x$ , легированные висмутом, обладали заметной эмиссией с максимумами при 1.3–1.7 мкм, однако из-за склонности к кристаллизации непригодны для изготовления световодов. Добавление мышьяка значительно увеличивает стойкость стекол к кристаллизации и приводит к росту люминесценции. Показано, что необходимым условием люминесценции висмута в исследуемых стеклах является недостаток серы по отношению к катион-образующим компонентам (Ge и As), что может быть связано с увеличением доли восстановленных форм висмута, активных в ИК-люминесценции. Это предположение согласуется с результатами термодинамического моделирования системы Ge – Bi – S методом минимизации термодинамического потенциала: повышение температуры, увеличение содержания германия и висмута в составе стекол приводит к росту концентрации его восстановленных форм  $\text{Bi}^0$  и  $\text{Bi}^+$ . Найден оптимальный состав стекол, обладающих наибольшей люминесценцией, и содержание висмута в них, определены условия получения стекол с наибольшей интенсивностью люминесценции.

Найдены составы стекол системы Ge – As – S, пригодных для изготовления двухслойных световодов, сердцевина которых легирована висмутом. Вытяжкой из расплава методом двойного тигля получены двухслойные световоды с сердцевиной из стекол состава  $\text{Ge}_{32}\text{As}_{10}\text{S}_{58}+0.1\text{Bi}$  и  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55}+0.03\text{Bi}$ . Минимальные измеренные методом обрыва оптические потери в изготовленных световодах составили 2.6–4.1 дБ/м на длине волны 2.6–5.5 мкм. Исследование люминесценции световодов показало соответствие положения полос и формы спектра люминесценции со спектрами люминесценции объемных образцов стекол.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-12-20040.

Публикации по гранту

[1] Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Sukhanov M.V., Voronov V.V., Velmuzhov A.P., Philippovskiy D.V., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Non-Cryst. Solids, 2015, 428, 132 (doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2015.08.021).

## Реакции координированных цианамидов

Болотин Д.С., Бокач Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: dmitriy.s.bolotin@gmail.com

Проект посвящен поиску способов активации замещённых цианамидов  $N \equiv CNRR'$  с применением комплексов металлов и осуществлению металлопрототируемых реакций цианамидов. В ходе выполнения проекта произведено систематическое исследование влияния координации к металлоцентру на реакционную способность цианамидов  $NCNRR'$  и сопоставление с таковой координированных традиционных нитрилов  $NCR$ . Показано, что в присутствии металлоцентров возможно проводить известные реакции замещённых цианамидов в более мягких условиях и осуществлять недоступные ранее реакции. Установлена возможность практического применения продуктов превращений координированных цианамидов.

В докладе обсуждаются синтез цианамидных комплексов никеля(II) [1], цинка(II) [2-4] и платины(II) [5, 6] и изучение реакционной способности полученных комплексов. Были изучены реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи  $CN$  координированных цианамидов таких субстратов, как вода [2] и оксимы [1, 3-6], которые приводили к образованию координированных замещённых мочевины (Схема 1, *a*) [2], *O*-карбамидиноксимов (*b* и *d*) [1, 3-8], 1,3,5-триазапентадиенов (*c*) [5, 8], а также свободных от металла 1,2,4-оксадиазолов (*e*) [3, 7-9].

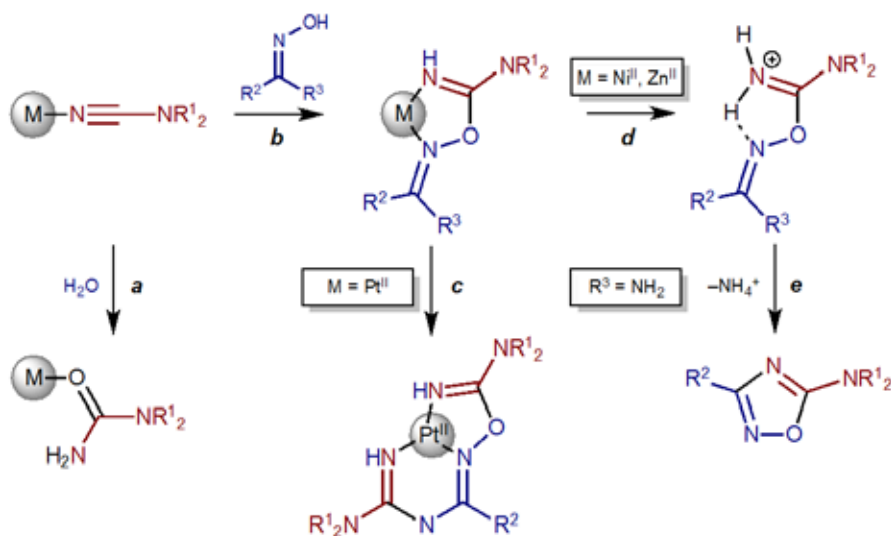


Схема 1. Исследованные превращения цианамидов.

Комплексы никеля(II) с диалкилцианамидами реагируют с кетоксимами при 50–70 °С в неосушенном ацетоне в течение 24 ч с образованием *O*-карбамидиноксимных комплексов с 40–82% препаративными выходами (*b*) и амидиниевых солей (*d*) с высокими выходами [1].

Цианамидные комплексы цинка(II) были превращены в соответствующие мочевиновые комплексы в присутствии сорокакратного избытка воды в ацетоне при 60–80 °С в течение 1–3 суток (*a*), и продукты реакции удалось выделить с 57–81% препаративными выходами [2]. Реакция цианамидных комплексов цинка с амидоксимами протекает в гетерогенных условиях в этилацетате при 80 °С в течение 20 ч. с образованием *O*-карбамидинамидоксимных комплексов цинка(II) (*b*), которые при обработке *para*-толуолсульфокислотой образуют соответствующие амидиниевые соли (*d*), претерпевающие при нагревании в диметилсульфоксиде конверсию в 1,2,4-оксадиазолы с 37–100% выходами [3, 7].

Нуклеофильное присоединение амидоксимов ( $R^3 = NH_2$ ) к диалкилцианамидным комплексам

платины(II) протекает уже при комнатной температуре в течение 10 минут с образованием координированных *O*-карбаминамидоксимов (**b**) [5, 6]. Производные, полученные путём присоединения гидроксигуанидинов ( $R^2/R^3 = NR_2$ ) к координированным к платине(II) цианамидам, зарекомендовали себя в качестве эффективных катализаторов вулканизации силоксановых каучуков [6]. С другой стороны, производные ароматических амидоксимов ( $R^2 = Aryl$ ,  $R^3 = NH_2$ ) в присутствии оснований претерпевали внутримолекулярную нуклеофильную атаку амидатной группы по активированной металлом тройной связи CN с образованием 1,3,5-триазапентадиенов (**c**). Было показано, что соответствующие производные диалкилцианамидов, в отличие от аналогов, полученных за счёт сочетания амидоксимов с традиционными нитрилами, являются нестабильными и претерпевают перегруппировку в амидразоны [5].

Работа выполнена в ресурсных центрах СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Образовательный центр по направлению химия» и «Геомодель».

#### **Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-13-00060)**

Публикации по гранту

- [1] E. V. Andrusenko, E. V. Kabin, A. S. Novikov, N. A. Bokach, G. L. Starova, A. A. Zolotarev, V. Yu. Kukushkin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2015) 4894–4904; DOI: 10.1002/ejic.201500693.
- [2] A. S. Smirnov, E. S. Butukhanova, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhiy, M. L. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 15798–15811; DOI: 10.1039/c4dt01812e.
- [3] D. S. Bolotin, K. I. Kulish, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhiy, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 10312–10324; DOI: 10.1021/ic501333s.
- [4] M. Ya. Demakova, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta*, 425 (2015) 114–117; DOI: 10.1016/j.ica.2014.10.015.
- [5] D. S. Bolotin, M. Ya. Demakova, A. S. Novikov, M. S. Avdontceva, M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 4039–4046; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00253.
- [6] M. Ya. Demakova, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, R. M. Islamova, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, *ChemPlusChem*, 80 (2015) 1607–1614; DOI: 10.1002/cplu.201500327.
- [7] K. I. Kulish, A. S. Novikov, P. M. Tolstoy, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, A. A. Zolotarev, V. Yu. Kukushkin, *J. Mol. Struct.*, 1111 (2016) 142–150; DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.01.038.
- [8] D. S. Bolotin, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, *Coord. Chem. Rev.*, 313 (2016) 62–93; DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.005.
- [9] D. S. Bolotin, V. A. Rassadin, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta*, (2016) in press; DOI: 10.1016/j.ica.2016.02.025.



## Гексагональные манганиты $\text{RMnO}_3$ ( $R = \text{Ho} - \text{Yb}$ и $\text{Y}$ ): синтез из новых индивидуальных прекурсоров, магнитные и термодинамические свойства

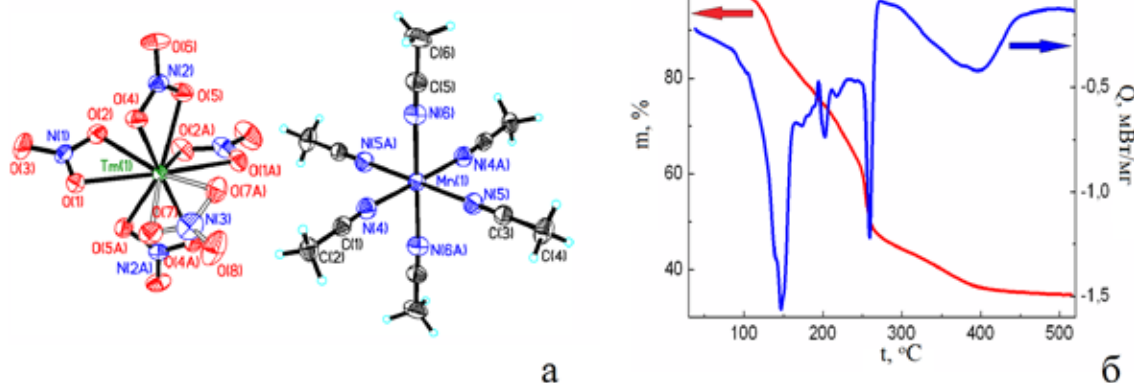
*Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Кирдянкин Д.И., Тюрин А.В., Косова Д.А., Доброхотова Ж.В.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: penguin1990@yandex.ru

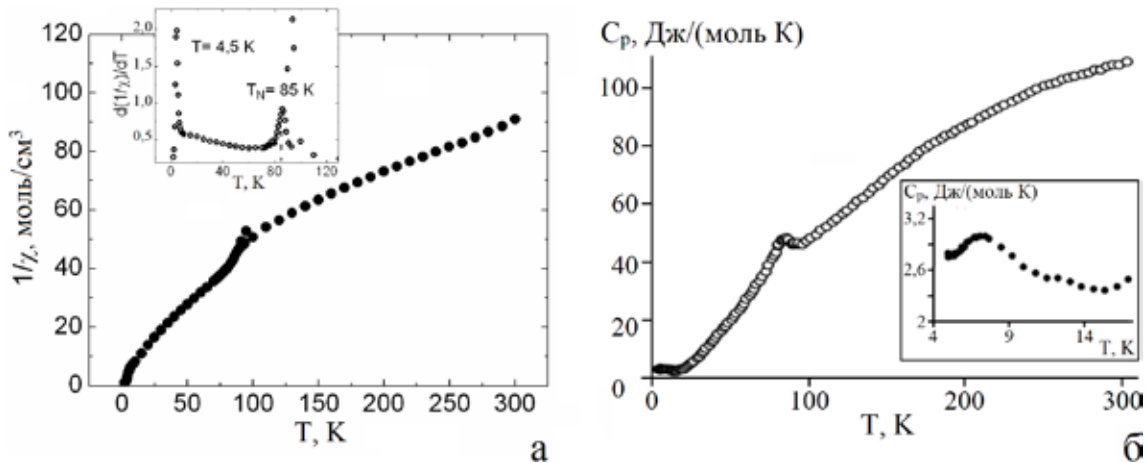
Разработка методов получения и подробное исследование мультиферроиков – материалов, в которых наблюдается сосуществование магнетизма и сегнетоэлектричества – является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Достаточно активно изучаемым классом мультиферроиков являются манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{RMnO}_3$ . Гексагональные манганиты РЗЭ  $\text{RMnO}_3$  (пр. гр.  $P6_3cm$ ) ( $R = \text{Ho} - \text{Lu}$  и  $\text{Y}$ ) относятся к I классу мультиферроиков, для которых сегнетоэлектрический переход имеет место при температурах  $T_C = 570 - 900$  К, антиферромагнитное упорядочение в подрешетке  $\text{Mn}^{3+}$  наблюдается при  $T_N = 70 - 125$  К, а в ряде случаев обнаруживается и упорядочение в подрешетке лантанидов при температурах ниже 7 К. В последние годы значительное внимание уделяется также проблеме получению потенциальных прекурсоров для мультиферроиков. Прекурсорные методы получения сложных оксидов имеют целый ряд преимуществ по сравнению с классическим твердофазным синтезом. Во-первых, «смешение» в прекурсорке различных металлов на молекулярном уровне обеспечивает высокую однородность продукта, получаемого в результате термолиза. Во-вторых, наличие мостиковых и/или хелатирующих лигандов обеспечивает отсутствие нежелательной сегрегации металлов при формировании оксидов. Наконец, при использовании прекурсорных методик обеспечивается жесткий контроль стехиометрии металлов в получаемой оксидной системе.

Одной из задач проекта является получение и физико-химического исследования ионных гетеробиметаллических кристаллических структур, включающих катионные ( $3d$ -) и анионные ( $4f$ -) фрагменты при соотношении металлов  $\text{Ln}:\text{M}=1:1$ , оригинальность которых заключается, прежде всего, в их простоте. Простота строения этих соединений позволяет, во-первых, ожидать проявления комплексами некоторых РЗЭ (в частности, диспрозия) интересных и практически значимых магнитных свойств, а именно, свойств SMM (Single Molecule Magnets), и, во-вторых, рассматривать эти соединения в качестве удобных прекурсоров двойных оксидов состава  $\text{LnMO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ) или  $\text{LnCuO}_2$ .

На настоящий момент выполнен синтез новых индивидуальных прекурсоров для гексагональных манганитов РЗЭ, исследование их структуры и термического поведения (рис. 1), получение в препаративных количествах манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Ho} - \text{Yb}$  и  $\text{Y}$ ) и исследование их магнитных и термодинамических свойств (рис. 2).



**Рис. 1.** Фрагмент структуры (а), ДСК и ТГ кривые при нагревании в потоке аргона (б) для комплекса  $[\text{Mn}(\text{MeCN})_6][\text{Tm}(\text{NO}_3)_5]$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а) и молярной теплоемкости (б) для  $[\text{Mn}(\text{MeCN})_6][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ .

Показано, что использование простых индивидуальных прекурсоров при получении мелкодисперсных манганитов ( $P6_3cm$ ), не содержащих примеси углерода, позволяет значительно снизить время и температуру отжига, т.е. использовать все преимущества прекурсорной методики по сравнению с классическим твердофазным синтезом. Для полученных из новых прекурсоров однофазных поликристаллических образцов манганитов  $\text{RMnO}_3$  проведено исследование магнитного поведения в постоянном поле 100 Э. Для всех манганитов получены значения  $T_N$ ,  $\theta_{\text{CW}}$  и параметра  $|\theta_{\text{CW}}|/T_N$ . Показано, что полученные из новых прекурсоров однофазные поликристаллические образцы манганитов  $\text{RMnO}_3$  демонстрируют магнитное поведение, характерное для данного класса соединений. В работе впервые было выполнено подробное экспериментальное определение зависимостей  $C_p(T)$  и получены термодинамических функций ( $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^0(T)$ ,  $\Delta H^0(T)$ ) для пяти манганитов в интервале 5 – 330 К. На основании экспериментальных зависимостей  $C_p(T)$  для всех исследованных  $\text{RMnO}_3$  определены температуры Нееля  $T_N$ , значения которых удовлетворительно согласуются с результатами, полученными из магнитных измерений. Для  $\text{HoMnO}_3$  определена температура упорядочения спинов  $\text{Ho}^{3+}$ . Для манганитов  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{TmMnO}_3$  и  $\text{YbMnO}_3$  в температурном интервале 5 – 15 К зарегистрирована аномалия Шоттки. Рассчитаны изменение энтропии  $\Delta_{\text{ц}} S$  фазового перехода второго рода, величины которых подтверждают, что гексагональные манганиты  $\text{RMnO}_3$  являются фрустрированными магнетиками.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10407.

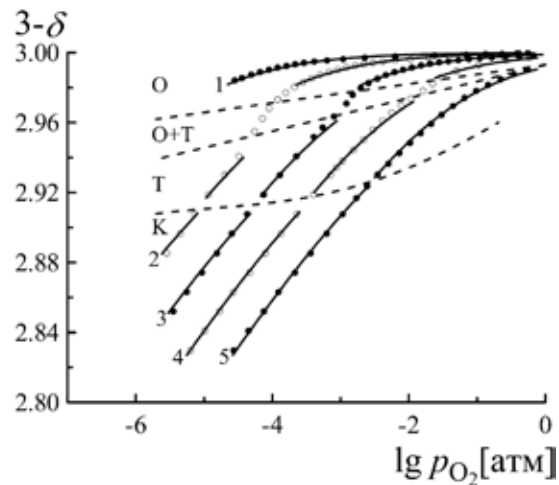
## Влияние диспропорционирования ионов марганца на процессы дефектообразования и переноса заряда в оксидных термоэлектрических материалах на основе манганита кальция

*Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Кожевников В.Л.*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская 91, г. Екатеринбург, 620990;  
эл. почта: leonidov@imp.uran.ru

Термоэлектрические устройства позволяют преобразовывать тепло непосредственно в электрическую энергию. Это делает применение термоэлектриков особенно выгодным, когда значительная часть полезной энергии рассеивается. В докладе рассмотрены различные классы химических соединений, которые служат основой для создания термоэлектриков. Особое внимание уделено задачам, связанным с установлением взаимосвязи состава, кристаллической структуры с процессами образования и транспорта носителей заряда в сложных нестехиометрических оксидах со структурой перовскита на основе манганита кальция  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , донорное допирование которого позволяет получить проводимость n-типа и высокое значение термоэлектрической добротности..

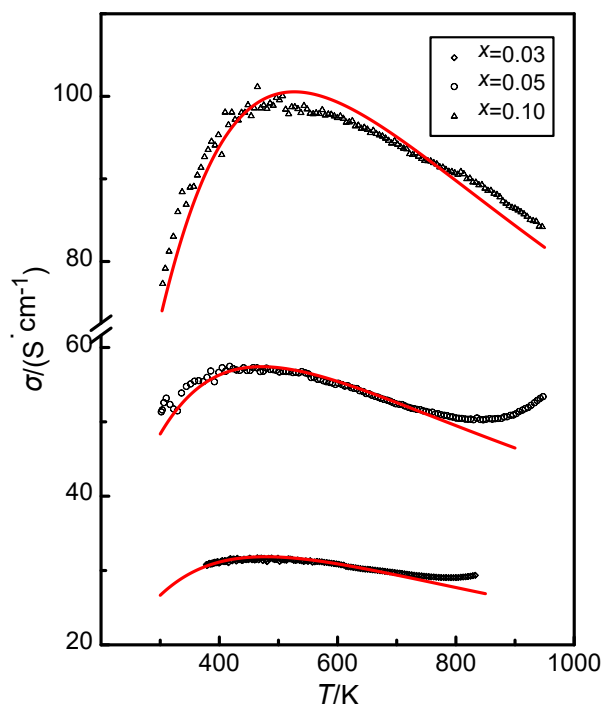
Представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Ho}$ ). Изучены особенности их кристаллической структуры [1–2]. Определены температурные и концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений, Рис. 1. Проведено изучение электропроводности, термоэдс и нестехиометрии по кислороду в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и концентрации допантов.



**Рис. 1.** Зависимости содержания кислорода в орторомбической (O), тетрагональной (T) и кубической фазах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода в газовой фазе при постоянных температурах: 750 °C (1), 800 °C (2), 850 °C (3), 900 °C (4), 950 °C (5).

Точки – эксперимент, линии – результаты расчета [3].

В результате теоретического статистико-термодинамического анализа процессов дефектообразования в исследуемых манганитах предложена модель, учитывающая обмен кислородом с газовой фазой и диспропорционирование ионов марганца.



**Рис. 2.** Зависимости электропроводности от обратной температуры в  $\text{Ca}_{0.6-y}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ . Точки – эксперимент, линии – результаты расчета [6].

На основе предложенной модели определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие впервые точно описать экспериментальные  $p\text{O}_2 - T - \delta$  диаграммы [3–5] и рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами, электропроводность и термоэдс, Рис. 2. Установлено, что допирование донорными добавками приводит к увеличению абсолютных значений энтальпии реакции окисления, которое, в свою очередь, сопровождается уменьшением кислородной нестехиометрии. Измерения электропроводности и термоэдс показывают, что образование ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , вызванное введением ионов РЗЭ и повышением температуры, значительно увеличивает электропроводность при сохранении высоких значений термоэдс [6]. Установлен прыжковый механизм переноса электронов и оценены их подвижности. На основе результатов измерений электропроводности и термоэдс рассчитан фактор мощности. Для ряда составов манганитов кальция в широком диапазоне температуры значения этого параметра выше или на уровне лучших характеристик известных термоэлектрических материалов этого класса.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00870.

Публикации по гранту

- [1] Goldyreva E.I., Leonidov I.A., Patrakeeve M.V., Chukin A.V., Leonidov I.I., Kozhevnikov V.L., J. Alloys Compd., 2015, 638, 44 (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.031).
- [2] Леонидов И.А., Константинова Е.И., Кожевников В.Л., Самигуллина Р.Ф., Журнал неорганической химии, 2016, 61, 595 (doi: 10.7868/S0044457X16050135).
- [3] Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Марков А.А., Меркулов О.В., Кожевников В.Л., Журнал физической химии, 2016, 90, 1274 (doi: 10.7868/S004445371608015X).
- [4] Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Кожевников В.Л., Журнал физической химии, 2016, 90, 1599 (doi: 10.7868/S0044453716110133).
- [5] Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeeve M.V., Kozhevnikov V.L., J. Alloys Compd., 2017, 690, 80 (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.031).
- [6] Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeeve M.V., Kozhevnikov V.L., J. Solid State Electrochem., 2016, в печати.

## Материалы на основе металлооксидных аэрогелей: методы получения, функциональные свойства, перспективные применения

*Лермонтов С.А.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>, Малкова А.Н.<sup>1</sup>, Сипягина Н.А.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>2</sup>, Страумал Е.А.<sup>1</sup>,  
Покровский О.И.<sup>2</sup>, Паренаго О.О.<sup>2</sup>, Юркова Л.Л.<sup>1</sup>, Шекунова Т.О.<sup>3</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>2</sup>, Садовников А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный пр., 1, г. Черноголовка, 142432;  
эл. почта: lermontov52@yandex.ru

Аэрогели – твердые мезопористые материалы, обладающие огромной удельной площадью поверхности, высокой пористостью и, как следствие, очень низкой теплопроводностью, высокой сорбционной емкостью, низкой звукопроницаемостью и электропроводностью, нередко – прозрачностью (показатель преломления до 1.03). Современные методы получения аэрогелей с заданными свойствами основаны на модификации поверхности готового аэрогелевого каркаса с целью придания необходимых характеристик. Научная новизна поставленной в проекте задачи определяется принципиально новым подходом к построению каркаса и модифицированию поверхности аэрогелей, включающим предварительное конструирование мономеров необходимого строения и последующую сборку каркаса аэрогелей из этих мономеров. До настоящего времени целенаправленное создание новых мономеров не практиковалось, что крайне ограничивало круг и свойства получаемых аэрогелей. Использование новых мономеров позволяет получать гибридные органо-неорганические аэрогели, состав и структура которых могут быть целенаправленно видоизменены для достижения заданных функциональных свойств.

Конкретной фундаментальной задачей проекта является создание новых методов конструирования каркаса и модификации поверхности металлооксидных аэрогелей с использованием подходов органической и металлоорганической химии.

В ходе выполнения получены следующие основные результаты. Получен ряд новых мономеров – прекурсоров для синтеза аэрогелей – путем ацилирования и арилирования аминогруппы 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС). Получен мономер, содержащий фрагмент оптически активной L-молочной кислоты, с использованием которого был синтезирован аэрогель, содержащий хиральные центры в матрице.

Впервые получены аэрогели, химически модифицированные комплексами переходных металлов (меди, кобальта, железа, никеля, палладия) с фрагментом аминопропилтриалкоксисилана  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}-)_3$ . Установлено, что обработка аэрогелей, модифицированных комплексами двухвалентной меди в атмосфере водорода, может приводить к формированию в матрице аэрогеля ультрадисперсных частиц металлической меди. Разработаны методы получения палладиймодифицированных аэрогелей на основе оксида алюминия и диоксида кремния, обеспечивающие высокую степень конверсии и селективность (до 100%) в реакции гидрирования гексена-1. Показано, что текстурные характеристики металл-модифицированных аэрогелей в существенной степени зависят от типа используемого сверхкритического растворителя. Сушка в сверхкритических спиртах позволяет получить аэрогели с удельной площадью поверхности в 1.5–2 раза превышающей аналогичную характеристику материалов, получаемых в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Впервые получены аэрогели, содержащие фрагмент аминопропилтриалкоксисилана, модифицированный алифатическими фторированными жирными кислотами:  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{R}_F$  ( $\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3), \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$ ), а также фторированными дикислотами – перфтормалоновой ( $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ ) и октафторадипиновой ( $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})(\text{CF}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ ). Показано, что при увеличении длины фрагмента  $\text{R}_F$  гидрофобность аэрогелей закономерно возрастает, и краевой угол смачивания достигает 130–140° для  $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$  и  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ .

Предложен и успешно апробирован принципиально новый метод сульфатирования

поверхности аэрогелей на основе оксида алюминия для получения суперкислотных катализаторов, заключающийся в обработке аэрогелей газофазным хлористым сульфуром.

Опробован ряд методов получения хроматографических колонок с носителями на основе аэрогелей. Разработан метод набивки хроматографических колонок микросферическими частицами аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , заключающийся в сверхкритической сушке суспензий лиогелей  $\text{SiO}_2$  непосредственно в хроматографических колонках. Указанный метод обеспечивает получение колонок с достаточно высокой для аналитической работы хроматографической эффективностью (число теоретических тарелок 12 000–14 000 на метр) и умеренную селективность по отношению к изомерам оксима фенилвторбутилкетона – модельным объектам для определения чувствительности сорбентов к водородносвязным взаимодействиям.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01150.**

#### Публикации по гранту

1. С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, В.К. Иванов. Аэрогели - синтез, свойства и практическое применение. В кн. «Наноматериалы: Свойства и перспективные применения». Изд-во "Научный мир", г. Москва, 2014. – 456 с. – ISBN 978-5-91522-393-5
2. С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Журн. неорган. химии. 2014. Т.59. №12. С.1641–1644. DOI: 10.1134/S0036023614120134.
3. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.V. Yarkov, A.E. Baranchikov, V.V. Kozik, V.K. Ivanov // RSC Adv. 2014. V.4. P. 52423–52429. DOI: 10.1039/c4ra06974a
4. С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина, А.Е. Баранчиков, Д.И. Петухов, В.К. Иванов // Журн. неорган. химии. 2015. Т.10. С.1283–1286. DOI: 10.7868/S0044457X15100128
5. С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, А.А. Сидоров, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, В.К. Иванов, И.Л. Еременко // Журн. неорган. химии. 2015. Т.60. С.1596–1601. DOI: 10.7868/S0044457X1512017X
6. Х.Э. Ёров, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, С.А. Лермонтов, Л.П. Борило, В.К. Иванов // Неорган. материалы. 2016. Т.52. №2. С.197–204. DOI: 10.1134/S0020168516020035
7. С.А. Лермонтов, Л.Л. Юркова, Е.А. Страумал, А.Е. Баранчиков, И.Г. Шунина, В.К. Иванов // Журн. неорган. химии. 2016. Т.61. С.7–10. DOI: 10.1134/S0036023616010137
8. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.V. Yarkov, N.P. Simonenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // RSC Adv. 2016. V.6. P. 80766–80772. DOI: 10.1039/C6RA15444A
9. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // Micropor. Mesopor. Mat. 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.018
10. Х.Э. Ёров, Н.А. Сипягина, А.Е. Баранчиков, С.А. Лермонтов, Л.П. Борило, В.К. Иванов // Журн. неорган. химии. 2016. Т.61. №11. В печати. DOI: 10.7868/S0044457X16110040

## Синтез и структурно-химические превращения системы «ядро $\text{SiC}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – оксидное нанопокрывтие» при термических воздействиях

*Малыгин А.А., Бодалев И.С., Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Ежовский Ю.К., Кочеткова А.С., Малков А.А., Михайловский С.В., Соснов Е.А.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт(технический университет),  
Московский проспект 26, г. Санкт-Петербург, 190013;  
эл. почта: malygin@ilti-gti.ru

В последние 15-20 лет для создания на поверхности твердых тел поверхностных наноструктур получил метод молекулярного наслаивания (МН), созданный в середине прошлого века В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета [1]. В основе метода МН (в работах зарубежных авторов – Atomic Layer Deposition – ALD) лежат необратимые в условиях синтеза химические реакции между поверхностными функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами. Формирование мономолекулярного слоя поверхностных структур осуществляется в режиме самоорганизации. Толщина и состав синтезированного покрытия определяются числом проведенных по заданной программе химических взаимодействий (циклы молекулярного наслаивания) и последовательностью их реализации. Основными преимуществами метода МН перед известными приемами модифицирования поверхности твердых тел являются точность задания состава и строения поверхностных структур на атомно-молекулярном уровне, высокая воспроизводимость синтеза, конформность образующегося покрытия независимо от геометрических размеров и формы подложки, возможность формирования высокотемпературных композиций вида «ядро-оболочка» при температурах до 200-300 °С.

В рамках проекта РНФ № 14-13-00597 осуществлен литературный обзор, а также проведены экспериментальные исследования, отражающие междисциплинарный характер нанотехнологии МН, влияние режимов синтеза на состав и строение образующихся новых поверхностных структур, привлечены термодинамические и квантово-химические подходы для оценки реакционной способности поверхности твердых тел, прогнозирования режимов синтеза, в том числе многокомпонентных монослоев, исследованы каталитические, адгезионные сорбционные и другие функциональные свойства синтезированных продуктов [1 - 7]. Наиболее полно междисциплинарный характер нанотехнологии МН отражен в работах [1, 3].

В качестве объектов исследования в работах использовали дисперсные и пористые оксиды кремния, циркония, алюминия, гидроксид магния, карбид кремния, промышленную многокомпонентную керамическую массу шихту на основе оксида алюминия и др., на поверхность которых наносили методом МН с использованием паров хлоридов и оксохлоридов титана, ванадия, хрома, воды, этанола элементкислородные структуры, а для формирования оксинитридных поверхностных систем применяли также пары аммиака.

Для идентификации синтезированных слоистых систем применяли широкий спектр современных физико-химических методов: сканирующая зондовая и электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, РФЭС, РФА, ДТА-ДТУ, сорбционные и аналитические методы, а также гравиметрический контроль «in situ» процесса наращивания элементоксидного слоя на поверхности карбида кремния и других твердофазных матриц.

В настоящем сообщении основное внимание будет уделено результатам исследований по модифицированию поверхности карбида кремния с целью регулирования его термоокислительных свойств при температурах 200 - 1500 С, а также решению проблемы снижения температуры термокомпактирования керамической шихты, используемой при изготовлении керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок.

Осуществлен синтез оксидного слоя трехвалентного хрома путем последовательной и попеременной обработки парами  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  и этанола многокомпонентной керамической массы

(КМ) на основе оксида алюминия, используемую для изготовления набивной керамики, с целью снижения температуры ее спекания. Установлено, что введение хромоксидных нанодобавок в КМ обеспечивает требуемую степень ее спекания при температурах на 100° С ниже, чем в случае термокомпактирования не модифицированных образцов.

Изучены закономерности синтеза методом МН титан-, ванадий-, хром- оксидных структур на поверхности карбида кремния при циклической обработке парами тетрахлорида титана (оксохлоридов ванадия и хрома) и воды. Для получения хром(III)оксидных структур в качестве второго реагента также применяли пары  $C_2H_5OH$ .

На основании анализа результатов химико-аналитических исследований, данных РФЭС, СЭМ, АСМ в сочетании с гравиметрическим контролем «in situ» был изучен механизм формирования поверхностных элементоксидных структур на карбиде кремния, оценена роль гидроксильных групп в тонком кремнийоксидном слое матрицы, выявлено влияние числа циклов обработки на состав модифицированного поверхностного слоя, роль восстановительных свойств карбида кремния при взаимодействии с реагентами–окислителями (оксохлориды хрома и ванадия).

Исследованы структурно-химические превращения модифицированных образцов карбида кремния в воздушной атмосфере [8]. Установлено, что введение хром(III)оксидной нанодобавки повышает термоокислительную стойкость образца на 25 %. Введение ванадийоксидных структур снижает термоокислительную стойкость материала, процесс протекает в несколько стадий и активируется благодаря каталитическому влиянию введенной примеси.

Изучение продуктов термоокисления в сочетании с известными литературными данными позволили подтвердить механизм окисления модифицированных продуктов, протекающего в две стадии: до 1200 ° С «пассивное», а выше 1200 ° С – «активное» окисление.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-13-00597.**

Публикации по гранту

- [1] Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M., CVD, 2015, 21,10-12., 216. (doi: 10.1002/cvde.201502013).
- [2] Михайловский С.В., Жилыева Н.А., Облецова А.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Малыгин А.А., Ярославцев А.Б., Журн. Прикл. Хим., 2016, 89, 1, 37. (doi: 10.1134/S1070427216010055)
- [3] Малыгин А.А., Наноматериалы: свойства и перспективные приложения./ Отв. ред. А.Б.Ярославцев.- М.: Книжный мир, 2015,84-113.
- [4] Соснов Е.А., Трубина Т.С., Малыгин А.А., Известия СПГТИ(ТУ), 2015, 30 (56), 20. (doi: 10.15217/issn1998984-9.2015.30.20)
- [5] Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А., Журн. Общ. Хим., 2015,85, 11, 1791. (doi: 10.1134/S1070363215110067)
- [6] Ежовский Ю.К., Журн. Физ. Хим., 2015, 89, 8, 1313. (doi: 10.1134/S0036024415080117)
- [7] Малков А.А., Васильева К.Л., Альмяшева О.В., Малыгин А.А., Журн. Общ. Хим., 2016, 86, 5, 736. (doi: 10.1134/S1070363216050029)
- [8] Анисимов К.С., Малков А.А., Малыгин А.А., Журн. Общ. Хим., 2014, 84, 12, 1954 (doi: 10.1134/S1070363214120032)



## Многослойные ионообменные мембраны: строение, электрохимические свойства и электромембранные процессы с их применением

*Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Лебедев К. А., Лоза С. А., Шкурская С. А.*

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская 149, г. Краснодар, 350040;  
эл. почта: melnikov.stanislav@gmail.com

Ионообменные мембраны в составе мембранных модулей имеют огромное количество приложений в промышленных процессах переработки технологических растворов, сточных и природных вод, включая процессы очистки, концентрирования и разделения веществ (замкнутые циклы по воде и веществам на производствах, получение воды для различных нужд: питьевая вода, вода для теплоэлектростанций, для микроэлектроники), а также в процессах синтеза новых веществ (пищевые органические кислоты, используемые в качестве прекурсоров при получении биоразлагаемых полимеров и пленочных материалов; неорганические кислоты и щёлочи, получаемые из их солей и др.). Электромембранные технологии широко используются в химической, электрохимической, бумажной, пищевой промышленности, в теплоэнергетике, в топливных элементах, в микроэлектронике и медицине.

Создание ионполимеров, модифицированных наночастицами, функционализированными полиэлектролитными комплексами, ионполимерными пленками, и введение их в структуру промышленных ионообменных мембран позволяет изменить структуру матрицы, морфологию и химический состав поверхности мембран в нужном направлении и тем самым добиться существенного улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик мембран и эффективности электромембранных процессов. Фундаментальные исследования и прикладные разработки по созданию таких многослойных, поверхностно модифицированных и наноструктурированных мембран бурно развиваются в последние годы многими исследователями и являются одним из актуальных направлений физикохимии полимеров и мембранной электрохимии.

В рамках проекта проводятся теоретические и экспериментальные исследования явлений переноса в электромембранных системах с многослойными, поверхностно модифицированными и наноструктурированными мембранами.

Разработаны математические модели для описания процессов переноса ионов и диссоциации молекул воды в многослойных мембранных системах, содержащих границы катионообменной и анионообменной мембраны с раствором, и границу катионообменник–анионообменник в биполярных и асимметричных биполярных мембранах, а также для расчета электрического сопротивления мембран с созданным на её поверхности макроскопическим рельефом (профилированные мембраны). Получила дальнейшее развитие, разработанная авторами проекта, математическая модель для описания гетероэлектроконвекции в системах с гетерогенными ионообменными мембранами. Разработана математическая модель четырехслойной электромембранной системы диффузионный слой | мембрана-подложка | селективный слой | диффузионный слой для описания конкурирующего электродиффузионного переноса ионов через бислойные мембраны.

В рамках проекта экспериментально и теоретически показана бифункциональность асимметричных биполярных мембран – их способность к одновременному селективному переносу ионов соли и диссоциации воды. В разбавленных растворах преобладает процесс генерации ионов водорода и гидроксидов в процессе диссоциации воды на биполярной границе мембраны и асимметричные биполярные мембраны по свойствам близки к классическим биполярным мембранам. При низких плотностях тока в более концентрированных растворах асимметричная мембрана ведёт себя как монополярная мембрана-подложка, т.е. основным процессом является перенос ионов соли.

Разработаны бислойные профилированные мембраны, на поверхность которых нанесена гомогенная пленка сульфированного перфторполиэтилена. Показано, что при нанесении гомогенной пленки на поверхность исходной профилированной мембраны МК-40М, происходит не только

гомогенизация её поверхности, но и частичное заполнение гомогенным модификатором макропор гетерогенной мембраны, образующихся при её профилировании. Полученные таким способом мембраны обладают более высокой электропроводностью, меньшей диффузионной проницаемостью и на 25-50 % более высокой скоростью массопереноса по сравнению с исходными гладкими МК-40 и профилированными МК-40М мембранами. Преимущества этих мембран становятся особенно очевидными при переходе к высокоинтенсивным электрическим режимам процесса электродиализа, когда основным механизмом доставки ионов к поверхности мембран является электроконвекция.

Исследованы биполярные мембраны с каталитическими добавками: карбоксилированными и фосфорилированными сверхразветвленными полимерами Voltron Н 20, линейными функционизированными полимерами на основе поливинилового спирта, микро- и наночастицами фосфорномолибденовой гетерополикислоты, наночастицами золя гидроксида железа (III), линейными и поперечно сшитыми ионполимерами (сульфированным катионитом КУ-2, карбоксильными катионитами КБ-2 и КБ-4, фосфорнокислым катионитом КФ-1, анионитом ЭДЭ-10П, с вторичными, третичными аминогруппами и четвертичными аммониевыми группами, полиакриловой кислотой). Установлено, что каталитически активной в реакции диссоциации воды является лишь часть из всех доступных реакционных центров добавок. Эта часть характеризуется соблюдением двух условий – во-первых способностью принимать участие в реакциях протонирования и депротонирования с переносом протона с/на молекулу воды и, кроме того, быть стерически доступной для молекул воды.

Разработаны и исследованы трехслойные оптически активные композитные мембраны на основе сополимера тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилафторида (сополимер Ф-4СФ), модифицированного электронпроводящим полианилином. Показано, что степень окисления полианилина и его электрохромные переходы зависят от рН среды. Процесс дедопирования/редопирования является обратимым, переходы окраски с изменением рН – четкие: в кислой области – изумрудно-зеленая, в нейтральной – васильковая, в щелочной – фиолетовая. Это позволяет использовать полученные трехслойные мембраны в качестве оптического сенсора для определения рН.

Результаты исследования полученных многослойных мембран показывают, что такие мембраны могут найти применение в теплоэнергетике, агропищевой промышленности, в химической промышленности в процессах коррекции рН, при создании замкнутых по веществам технологических циклов, обеспечивающих возврат ценных органических и неорганических веществ в производство, для получения кислот и щелочей из солей, в процессах деминерализации разбавленных растворов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00882.

Публикации по гранту

[1] Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V., Sep. Purif. Tech., 2015, 157, 179 (doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.025).

[2] Zabolotsky V., Utin S., Bespalov A., Strelkov V., J. Membr. Sci., 2015, 494, 188 (doi: 10.1016/j.memsci.2015.07.057).

[3] Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N., Current Applied Physics, 2015, 15, 1587 (doi: 10.1016/j.cap.2015.09.017).

[4] Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Мембраны и мембранные технологии, 2014, 4, 261 (doi: 10.1134/S2218117214040087).

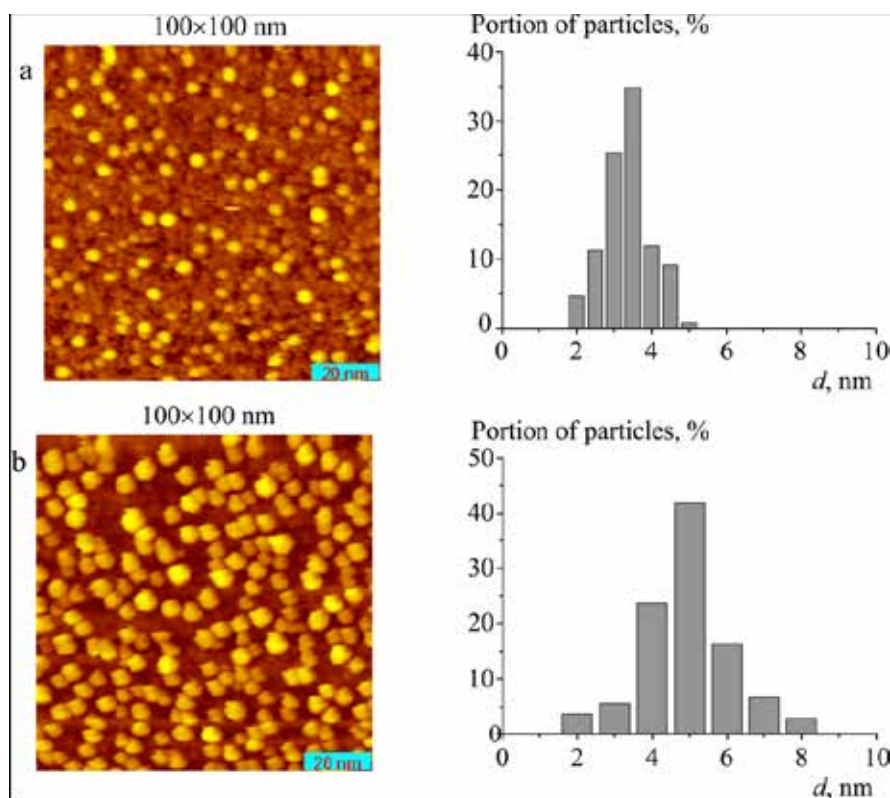
## Исследование механизмов дезактивации нанесенных металлических катализаторов и разработка способов стабилизации наночастиц активного компонента

*Нартова А.В., Бухтияров В.И.*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проспект Ак. Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: avnartova@gmail.com

Для промышленных нанесенных металлических катализаторов фактор эксплуатационной стабильности является не менее важным, чем их функциональные параметры (активность и селективность). В первую очередь, это объясняется масштабами крупнотоннажных химических производств и, следовательно, значительными финансовыми затратами и технологическими усилиями на замену или регенерацию катализаторов. При использовании благородных металлов в качестве активного компонента вопрос стабильности становится еще более актуальным в связи с малым размером металлических частиц в таких катализаторах.

В рамках настоящего проекта были проведены работы по приготовлению модельных нанесенных металлических катализаторов с заданным узким размерным распределением частиц (РРЧ) как термическим напылением в вакууме – методом, традиционно используемым в области науки о поверхности, так и с привлечением препаративных методик, разработанных в Институте катализа для синтеза металлических наночастиц, закрепленных на пористых носителях, из растворов предшественников. В качестве носителей использовались углеродный носитель Сибунит, гранулы оксида алюминия с различной удельной поверхностью [1, 2], монокристаллы графита [3] и специально разработанные в целях представленного исследования модельные планарные оксидные носители  $AlO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $FeO_x$  на металлических подложках [4-6].



**Рис. 1.** СТМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов Au/NOPG (из работы [7] Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., *J. Phys. Chem. C.*, **2016**,:120, 10419)

Адаптированы и верифицированы методики получения модельных катализаторов с заранее заданным узким размерным распределением металлических частиц на пористых и планарных оксидах алюминия.

В результате комплексного СТМ/РФЭС-исследования разработаны методики использования особых возможностей метода РФЭС для количественной оценки среднего размера частиц активного компонента [7], позволяющие проводить экспресс-диагностику изменений РРЧ непосредственно в ходе каталитического процесса, т.е., в режиме *operando*.

Протестирована термическая стабильность модельных моно- и биметаллических катализаторов в зависимости от природы металла и носителя [8].

Хотя именно в реакционных условиях ( $\text{CO} + \text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) были зафиксированы наиболее значительные изменения РРЧ платины, сравнение данных термических и каталитических экспериментов показало, что в использованных нами условиях (реактор в режиме термостата, либо низкие парциальные давления реагентов) калориметрический фактор не оказывает влияния на процессы спекания частиц активного компонента. Вопрос влияния окислительной обработки на стабильность металлических частиц был дополнительно исследован с использованием специальных окислительных агентов (озон, диоксид азота) [2, 9].

В ходе проведенных фундаментальных исследований продемонстрированы возможности подходов, традиционно используемых в науке о поверхности, для изучения дезактивации нанесенных металлических катализаторов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-23-00146.**

Публикации по гранту

- [1] Nartova A.V., Larichev Yu.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 463 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.022)
- [2] Klyushin A.Yu., Youngmi Y., Xie Z., Arrigo R., Havecker M., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Knop-Gericke A., Schlogl R., *Topics in Catalysis*, 2016, 59, 469 (doi: 10.1007/s11244-015-0528-0)
- [3] Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., *Applied Surface Science*, 2016, 367, 214 (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.173)
- [4] Nartova A.V., Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., *Applied Surface Science*, 2015, 349, 310 (doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.177)
- [5] Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Vovk E.I., Bukhtiyarov V.I., *Kinetics and Catalysis*, 2015, 56, 801 (doi: 10.1134/S0023158415060129)
- [6] Smirnov M.Yu., Vovk E.I., Kalinkin A.V., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2015, 63, 2733 (doi: 10.1007/s11172-014-0807-0)
- [7] Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120, 10419, (doi: 10.1021/jp5069126)
- [8] Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., *Kinetics and Catalysis*, 2016, 57, 704 (doi: 10.1134/S0023158416050049)
- [9] Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Bukhtiyarov A.V., Bukhtiyarov V.I. *Kinetics and Catalysis*, 2015, 56, 796 (doi: 10.1134/S002315841506004X)

## Пути повышения реакционной способности H<sub>2</sub>S в реакциях с циклоалканами и их производными

*Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В.*

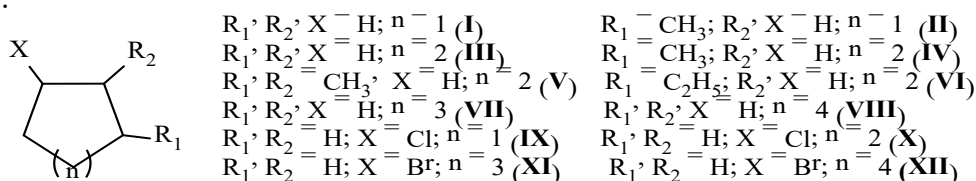
Астраханский государственный технический университет, Татищева 16, г. Астрахань, 414056;  
эл. почта: berberova@astu.org

Проблема повышения реакционной способности инертных соединений актуальна для направленного органического синтеза практически полезных веществ. Постоянно появляются новые пути решения данной проблемы. Известные способы увеличения реакционной способности молекул: простые (введение определенной функциональной группы, механическая активация), сложные (механохимическая активация, катализ, координация или ионизация) и наиболее современные (фотохимический или электрохимический перенос электрона).

Активация нейтральных молекул протекает с разрывом, либо без разрыва связей и снижает энергетический барьер элементарного акта химических превращений за счет генерирования различного типа реакционноспособных частиц (ионов, ион-радикалов, радикалов). Это позволяет инициировать широкий круг органических реакций, так как заряженные частицы вступают во взаимодействие с нуклеофилами (электрофилами) легче, чем нейтральные молекулы, а наличие неспаренного электрона активирует реакции, протекающие по гомолитическому механизму. В ходе основной реакции возможны дальнейшие процессы с участием образующихся активных частиц – окисление, восстановление, фрагментация, диспропорционирование и т.д., что также положительно влияет на эффективность химического взаимодействия с позиций термодинамического и кинетического подхода.

Для повышения реакционной способности H<sub>2</sub>S нами предложено использовать прямые и косвенные способы **1-10** редокс-активации реагента, обеспечивающие перевод нейтральной молекулы в активную радикальную форму [1-4]. В отличие от известных способов генерирования тиильного радикала, отличающихся «жесткими» параметрами, предлагаемые в работе подходы реализуются в относительно мягких условиях. Для прямой (способы **1-5**) электрохимической активации использовали Pt-электроды или микроволновое облучение (МВО). Косвенную (способы **6-10**) активацию H<sub>2</sub>S проводили с применением химических соединений, выполняющих роль электромедиатора или электрокатализатора.

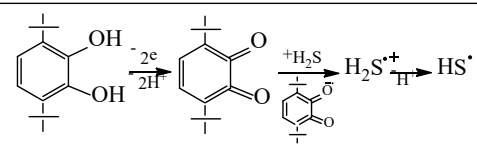
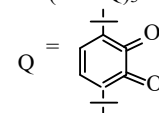
Изучены реакции H<sub>2</sub>S с циклоалканами **I-VIII** и их галогенпроизводными **IX-XII** в дихлорметане:



Каждый из предложенных способов **1-10** позволяет генерировать тиильный радикал, участвующий в реакциях с субстратами **I-VIII** (маршрут А) с образованием серосодержащих соединений, выход которых варьируется в зависимости от природы субстрата (табл., схема).

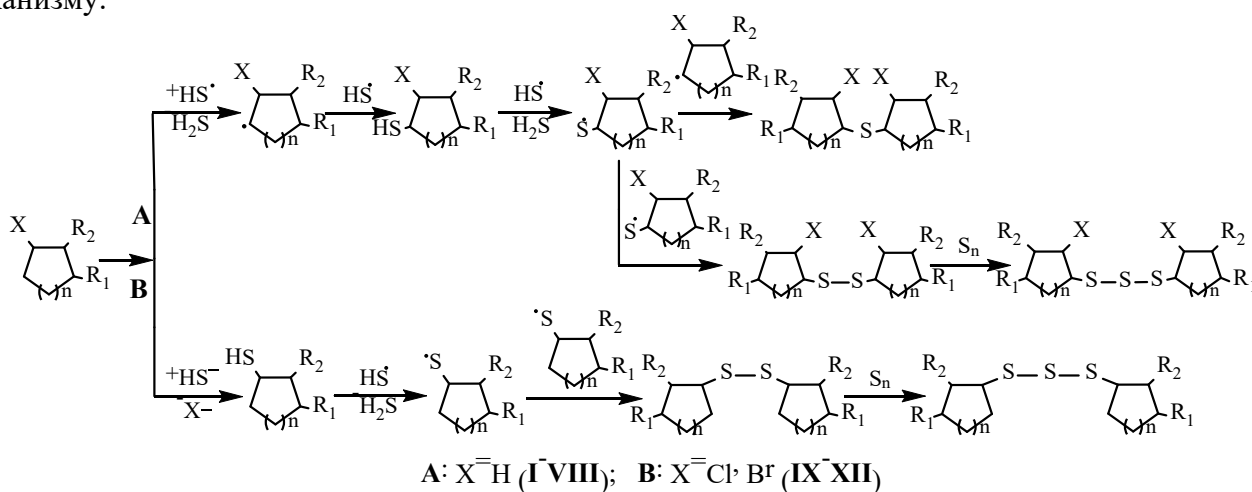
**Таблица – Результаты применения различных способов 1-10 активации H<sub>2</sub>S в реакциях с циклоалканами I-XII**

Способы активации	Схема активации сероводорода и генерирования тиильного радикала	Общий выход серосодержащих соединений, %
<b>1*</b>	$H_2S \xrightarrow{-e} H_2S^{\bullet+} \xrightarrow{H} HS^{\bullet}$	19,4 – 68,5
<b>2*</b>	$H_2S \xrightarrow{+e / T/2H_2} HS^{\bullet-} \xrightarrow{-e} HS^{\bullet}$	14,8 – 62,6

<b>3*</b>	$H_2S \xrightarrow{-e} H_2S^{\cdot+} \xrightarrow{+S_n} HS_n^{\cdot} \xrightarrow{-S_n} HS^{\cdot}$	87,2 – 92,4
<b>4*</b>	$H_2S \xrightarrow{+e} HS^{\cdot-} \xrightarrow{+S_n} HS_n^{\cdot-} \xrightarrow{-S_n} HS^{\cdot}$	29,0 – 92,4
<b>5**</b>	$H_2S \xrightarrow{MBO} HS^{\cdot}$	88,7 – 97,1
<b>6*</b>	$(p^-BrC_6H_5)_3N \xrightarrow{-e} (p^-BrC_6H_5)_3N^{\cdot+} \xrightarrow{+H_2S} H_2S^{\cdot+} \xrightarrow{-H^+} HS^{\cdot}$	12,7 – 54,0
<b>7*</b>	$n^-Bu_4NBr \xrightarrow{-e} n^-Bu_4NBr^{\cdot+} \xrightarrow{+H_2S} H_2S^{\cdot+} \xrightarrow{-H^+} HS^{\cdot}$	23,8 – 26,3
<b>8*</b>	$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{+H_2S} (C_2H_5)_3NH^{\cdot+} \xrightarrow{-e} HS^{\cdot-} \xrightarrow{-S_n} HS^{\cdot}$	61,0 – 75,6
<b>9*</b>		18,9 – 50,6
<b>10*</b>	$Cr(3^{\cdot-}SQ)_3 \xrightleftharpoons[-e]{+e} [Cr(3^{\cdot-}SQ)_2(BQ)]^{\cdot+} \xrightarrow{+H_2S} H_2S^{\cdot+} \xrightarrow{-H^+} HS^{\cdot}$ Q = 	27,3 – 52,1

**Примечание:** \*  $\tau=90$  мин,  $CH_2Cl_2$ ,  $t=25$  °C,  $p=1$  атм.; \*\*  $\tau=6$  мин,  $W$  (MBO) =700 Вт

В случае взаимодействия  $H_2S$  с галогенпроизводными циклоалканов применяли способ **4**, позволяющий проводить SH-функционализацию соединений **IX-XII** (маршрут **B**) по нуклеофильному механизму:



Таким образом, нами успешно реализована поставленная в работе цель – разработка новых и эффективных способов активации  $H_2S$  в реакциях с циклоалканами и их производными **I-XII**.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-03-00967)

Публикации по гранту

- [1] Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических производных серы: монография / Н. Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов, А. В. Охлобыстина. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 260 с. – Ил.: 30. Табл.: 29. Библиогр.: 588 назв. (Печать 07.2016)
- [2] Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Пашенко К.П., Доклады АН, 2015, 465, № 6, 683 (doi: 10.7868/S086956521536013X).
- [3] Shinkar' E.V., Shvetsova A.V., Sediki D.B., Berberova N.T., Russ. J. Electrochem., 2015, 51, № 11, 1046 (doi: 10.1134/S1023193515110178).
- [4] Berberova N.T., Shinkar E.V., Smolyaninov I.V., Abdulaeva V.F., Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85, № 4, 998 (doi: 10.1134/S1070363215040416).

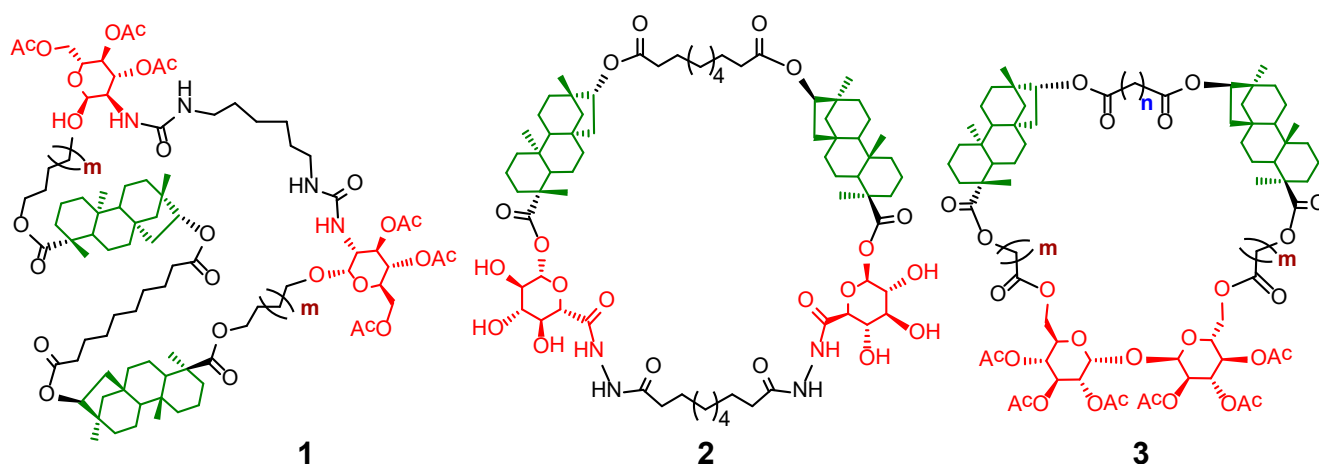
## Новый класс антитуберкулезных агентов – конъюгаты углеводов и терпеноидов. Синтез и активность гликоконъюгатов глюкозамина, глюкуроновой кислоты и трегалозы с дитерпеноидом изостевиолом

*Катаев В.Е.<sup>1</sup>, Гарифуллин Б.Ф.<sup>1</sup>, Андреева О.В.<sup>1</sup>, Шарипова Р.Р.<sup>1</sup>, Стробыкина И.Ю.<sup>1</sup>, Кравченко М.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup> Уральский НИИ Фтизиопульмонологии Минздрава России, 620039, Екатеринбург, ул. 22-го Партсъезда, 50. e-mail: kataev@iopc.ru

Синтезированы первые представители неизвестного ранее класса производных природных соединений – макроциклических гликоконъюгатов, молекулы которых содержат несколько углеводных и терпеноидных остатков, соединенных спейсерами различной природы. Макроциклические гликоконъюгаты глюкозамина **1** [1,2] и глюкуроновой кислоты **2** [3,4] получены в три стадии. На первой стадии две молекулы дитерпеноида изостевиола были соединены диэфирным спейсером, на второй стадии терминальные карбоксильные группы терпеновых прекурсоров были функционализированы углеводными остатками, на третьей стадии открытоцепные гликоконъюгаты были макроциклизованы реакциями с биелектрофилами. Гликоконъюгаты трегалозы **3** [5,6] были получены макроциклизацией терпеновых прекурсоров реакцией с трегалозой.



Установлено, что синтезированные макроциклические гликоконъюгаты **1-3** ингибировали *in vitro* рост микобактерий туберкулеза лабораторного штамма H37Rv при МИК 12.5 мкг/мл [1,4,6], что соответствует активности противотуберкулезного препарата пипразинамид. Среди гликоконъюгатов открытоцепного строения выявлен конъюгат трегалозы и изостевиола, не имеющий азотсодержащих фармакофорных групп, но ингибирующий рост штаммов H37Rv, M. Avium, M. Terraе и клинического штамма, выделенного от больных, при МИК 0.35 мкг/мл [6], что практически совпадает с активностью противотуберкулезных препаратов изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты) и офлоксацин (фторхинолон), находившихся в контроле (МИК 0.1 мкг/мл) [6].

Полученные результаты свидетельствуют, что синтезированные нами гликоконъюгаты воздействуют на неизвестные ранее биомишени *M. Tuberculosis* по неизвестному механизму.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-50-00014.**

Публикации по гранту

[1] Garifullin B.F., Strobyskina I.Yu., Sharipova R.R., Bazanova O.B., Kataev V.E., *Macroheterocycles* 2016, 9, 54 (doi: 10.6060/mhc151198k).

[2] Garifullin B.F., Strobyskina I.Yu., Sharipova R.R., Kravchenko M.A., Andreeva O.V., Bazanova O.B., Kataev V.E., *Carbohydrate Res.*, 2016, 431, 15 (http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2016.05.007).

[3] Andreeva O.V., Sharipova R.R., Garifullin B.F., Strobyskina I.Yu., Kataev V.E., *Chem. Natur. Comp.*, 2015, 51, 689 (doi: 10.1007/s10600-015-1385-6).

[4] Andreeva O.V., Sharipova R.R., Strobyskina I.Yu., Kravchenko M.A., Strobyskina A.S., Voloshina A.D., Musin R.Z., Kataev V.E., *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, 51, 1324 (doi: 10.1134/S1070428015090201).

[5] Garifullin B.F., Sharipova R.R., Strobyskina I.Yu., Andreeva O.V., Kataev V.E., *Chem. Natur. Comp.*, 2015, 51, 886 (doi: 10.1007/s10600-015-1440-3).

[6] Garifullin B.F., Sharipova R.R., Strobyskina I.Yu., Andreeva O.V., Kravchenko M.A., Kataev V.E., *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, 51, 1488 (doi: 10.1134/S1070428015100231).

## ЭПР спектроскопия в применении к фотоиндуцированным процессам в зеленой химии

Федин М.В.

Международный томографический центр СО РАН, Институтская 3а, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: mfedin@tomo.nsc.ru

В настоящее время зеленая химия является активно развивающейся областью химии, ставящей перед собой общую цель уменьшения неблагоприятного воздействия на окружающую среду. К зеленой химии может быть отнесен широкий спектр исследований, где основными стратегиями являются уменьшение использования вредных веществ, увеличение использования биосовместимых материалов, усовершенствование эффективности целевых процессов, и др. При этом понимание фундаментальных основ протекающих реакций и процессов является ключевым для разработки новых альтернатив.

В рамках настоящего проекта развиваются новые методы и подходы спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) для исследования объектов и/или задач, актуальных в зеленой химии.

Первым направлением исследований является изучение физико-химических свойств ионных жидкостей методом ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР). Ионные жидкости являются нетоксичными растворителями, альтернативными традиционным органическим растворителям, и их применение – одно из основных направлений зеленой химии. При этом макро- и микроскопические свойства ионных жидкостей (например, вязкость) могут существенно отличаться вследствие эффектов микроstructuring. Для экспериментального исследования данных эффектов ранее, в частности, применялся метод стационарного ЭПР с использованием спиновых зондов (стабильных радикалов). В рамках данного проекта впервые предложен и применен новый подход, обладающий большей чувствительностью к образованию гетерогенности в ионных жидкостях. В этом подходе в качестве зондовых молекул используются фотовозбужденные триплеты (порфиринов, фуллеренов) с детектированием методом ВР ЭПР. Разработаны методы анализа спектров и временных зависимостей ВР ЭПР и изучены эффекты микроstructuring в ряде ионных жидкостей на основе имидазола [1,2]

Вторым направлением исследований, развиваемых в данном проекте, является изучение процессов фотодегradации в пленках пористых фторакрилатных полимеров [3]. Изучение фотостабильности и дегradации полимеров крайне актуально для оптимизации их свойств и уменьшения загрязнения окружающей среды, и изучаемые фторакрилатные полимеры можно рассматривать в качестве модельных систем. Комбинируя стационарный ЭПР и ВР ЭПР, мы разработали ряд подходов, позволяющих не только изучать механизмы фотодегradации, но также определять пространственную локализацию очагов разложения, которыми в данном типе полимеров являются внутренние поверхности наноразмерных пор [4,5].

Третье направление исследований в рамках данного проекта связано с разработкой новых эффективных фотокатализаторов на основе металл-органических каркасов. Методами многочастотного ЭПР и ВР ЭПР с использованием различных источников фотовозбуждения нами была детально изучена фотокаталитическая система  $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125(Al)}$ . Интерес к данному композиту, впервые исследованному нами ранее (*Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 364), обусловлен эффективной генерацией водорода из воды под воздействием видимого света. Нами детально изучены процессы фотоиндуцированного разделения зарядов и каскадного переноса электрона с лиганда на кобальт, а также образующиеся парамагнитные интермедиаты, и предложен общий механизм работы данного фотокатализатора. Кроме того, изучены фундаментальные основы фотокаталитической активности в металл-органических каркасах на основе d0 металлов [6].



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00826.**

Публикации по гранту

- [1] Ivanov M. Yu., Veber S. L., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Yu., Bagryanskaya E. G., Fedin M. V., *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 13440 (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06792)
- [2] Ivanov M. Yu., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Yu., Bagryanskaya E. G., Fedin M. V., *Z. Phys. Chem.*, 2016, направлено в печать.
- [3] Shundrina I. K., Bukhtoyarova A. D., Russkikh V. V., Parkhomenko D. A., Shelkovnikov V. V., *Polym. Bull.*, 2015, 72, 2783 (doi: 10.1007/s00289-015-1435-z).
- [4] Sheveleva A. M., Shundrina I. K., Veber S. L., Bukhtoyarova A. D., Russkikh V. V., Shelkovnikov V. V., Fedin M. V., Bagryanskaya E. G., *Appl. Magn. Reson.*, 2015, 46, 523 (doi: 10.1007/s00723-014-0640-5).
- [5] Sheveleva A. M., Ivanov M. Yu., Shundrina I. K., Bukhtoyarova A. D., Bagryanskaya E. G., Fedin M. V., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 14767 (doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05016).
- [6] Nasalevich M. A., Hendon C. H., Santaclara J. G., Svane K., van der Linden B., Veber S. L., Fedin M. V., Houtepen A. J., van der Veen M. A., Kapteijn F., Walsh A., Gascon J., *Sci. Rep.*, 2016, 6, 23676 (doi: 10.1038/srep23676).

## Получение и превращения полифункциональных циклических ацеталей

Злотский С.С.

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,  
Космновтов 1, г. Уфа, 450062,  
эл. почта: nocturne@mail.ru

В рамках выполнения исследований получены новые данные о регио- и стереоселективной ацетализации карбонильных соединений триолами. Найдены условия при которых селективно образуются пяти- либо шестизвенные циклические ацетали (на примере глицерина, 1,2,3-тригидроксибутана, 1,2,4-тригидроксибутана и др.). Разработаны методы количественной трансформации гидроксильной группы в гидроксиацеталах без разрушения гетероцикла. Получен ряд соответствующих галоидпроизводных, простых и сложных эфиров, аминов, амидов, уретанов и др. Среди синтезированных соединений обнаружены потенциальные химические средства защиты растений, ингибиторы коррозии, антиоксиданты, ПАВ и др. [1].

Усовершенствована методика конденсации замещенных олефинов (хлоралкены, дихлоралкены, алкенилциклоалканы, аллиловые эфиры и др.) с формальдегидом (реакция Принса). Определены условия селективного образования соответствующих замещенных 1,3-диоксанов, тетрагидропиранов, непредельных спиртов и гликолей. Предложены пути одностадийного получения линейных и циклических диенов без выделения промежуточных аллиловых спиртов. В реакцию Принса вовлечены линейные и циклические сопряженные и несопряженные диеновые углеводороды, что позволило получить различные алкенил-1,3-диоксаны. Оценена перспективность использования последних в качестве мономеров и сомономеров в процессе радикальной полимеризации [2].

Подробно изучено расщепление циклоацетальной функции различными алкоксикарбонилкарбенами. Предложены пути перехода от 1,3- к 1,4-диоксациклоалканам, включая макроциклы. В ряду синтезированных соединений расчетными и экспериментальными методами определены биологически активные молекулы.

Исследованы гомолитические превращения циклических ацеталей и их аналогов. Доказано селективное образование 1,3-диоксациклоалкильных радикалов, которые участвуют в реакциях замещения, присоединения и изомеризации. Разработан метод радикальной теломеризации низших олефинов циклическими ацеталами, приводящие к образованию гомологических рядов алкил-1,3-диоксанов и изомерных им сложных эфиров [3].

Изучено окисление циклических ацеталей органическими и неорганическими окислителями. Определены условия образования циклических гидропероксидов, гидротриоксидов и моноэфиров гликолей. Проведена оценка активности циклических ацеталей в реакциях с углерод- и кислородцентрированными радикалами.

Исследованы реакции восстановления циклических ацеталей и кеталей водородом в условиях гетерогенного катализа и гидридами металлов в жидкой фазе. Разработаны методики количественного селективного превращения циклоацетальной функции в простую эфирную под действием различных диалкилалюмогидридов. Реакция циклических ацеталей с триалкилаланами протекает как сопряженное восстановление – алкилирование [4].

**Благодарность: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-10034.**

Публикации по гранту

[1] Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Султанова Р.М., Спирихин Л.В., Злотский С.С., Доклады Академии наук, 2016, 466 (2), 174-176 (doi: 10.7868/SO 869565216020146).

[2] Злотский С.С., Голованов А.А., Один И.С., Бекин В.В., Вологжанина А.В., Бушмаринов И.С., Герасимов Ю.Л., Пурьгин П.П., Журнал органической химии, 2016, 52 (3), 434-440

[3] Raskildina G.Z., Borisova Ju.G., Zlotsky S.S., Rev. Roum. Chim., 2016, 61(1), 29-33

[4] Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Журнал прикладной химии, 2016, 89(5), 53-57

## Триазоло[1,5-а]пиримидины и их производные в качестве перспективных структур для борьбы с септическими состояниями

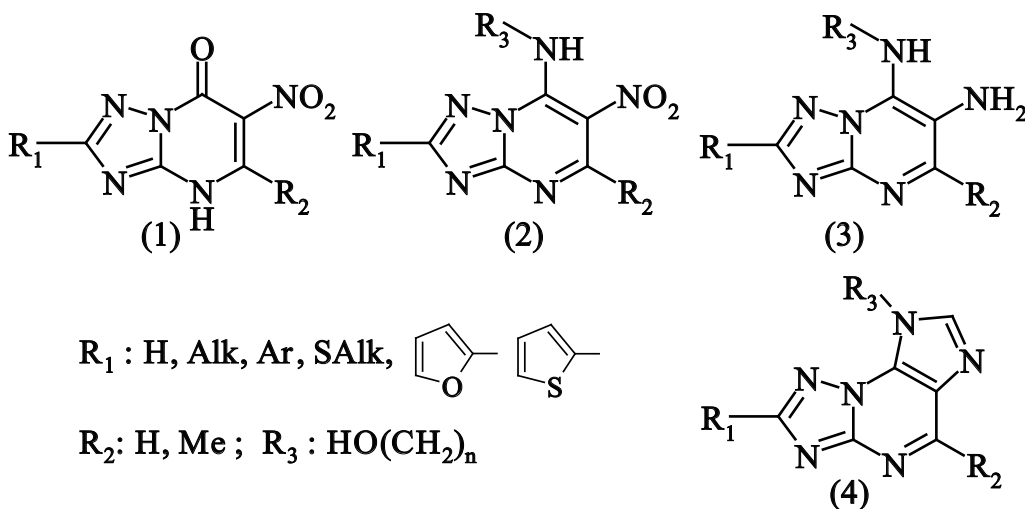
Русинов В.Л., Уломский Е.Н., [Саватеев К.В.](#), Федотов В.В.

Уральский Федеральный Университет, Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация. 620002

E-mail: i-krafttt@yandex.ru

Сепсис – это серьезное осложнение инфекционных заболеваний, имеющее вирусный и микробный характер. В последнее время было опубликовано значительное число работ, посвященных разработке средств для борьбы с сепсисом. Картина биохимических процессов при сепсисе достаточно сложна и разнообразна, однако большинство исследователей отдают ключевую роль в активации и ингибировании сепсиса именно рецепторным механизмам. Одним из перспективных направлений в этой области является группа аденозиновых рецепторов ( $A_1$ ,  $A_{2A}$ ,  $A_{2B}$ ,  $A_3$ ) и молекулы, которые взаимодействуют с ними (агонисты и антагонисты). Молекулярная структура таких эффекторов, в большинстве случаев, представляет собой пурины, их азоло-аннелированные аналоги и аномальные нуклеозиды.

Объектами синтеза и испытаний в отношении сепсиса *in vivo* стали азотсодержащие гетероциклы ряда триазолопиримидинов и триазолопуринов. Были разработаны подходы для получения таких структур, поскольку ранее в литературе не описаны 6-нитро-7-алкиламино триазолопиримидины и их аналоги.



Таким образом, были проанализированы возможные к синтезу структуры, путем квантово-химических расчетов на средство к аденозиновому рецептору  $A_{2A}$ , предложены наиболее перспективные молекулы из их числа, разработаны подходы к получению таких гетероциклов и проведены биологические испытания *in vivo*. Наиболее перспективными структурами оказались водорастворимые 6-нитротриазоло[1,5-а]пиримидоны (1), которые продемонстрировали активность в отношении сепсиса *in vivo*. Однако и алкиламинопроизводные ряда (2) так же проявили, хотя и меньшую, активность. Стоит отметить, что вышеуказанные азотсодержащие гетероциклы не демонстрируют антимикробного действия, что свидетельствует о регулировании септического процесса посредством воздействия на аденозиновые рецепторы.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01301.

Публикации по гранту

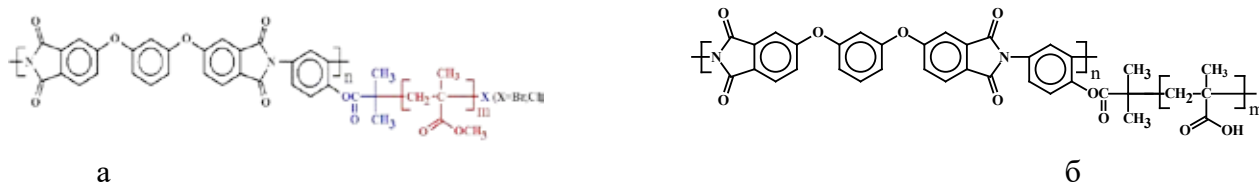
[1] Savateev K.V, Ulomsky E.N., Rusinov V.L., Isenov M.L., Chupakhin O.N., Russian Chemical Bulletin, 2015, 64, 1378-1384 (doi: 10.1007/s11172-015-1020-5).

## Молекулярные полиимидные щетки: синтез и возможные технические и биомедицинские приложения

*Якиманский А.В*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, СПб, Большой пр., 31.  
yak@hq.macro.ru

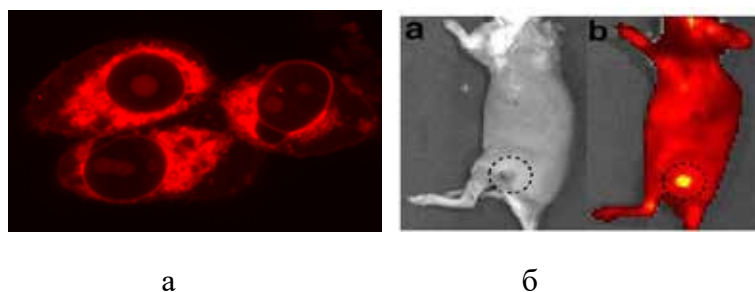
Методом ATRP синтезированы регулярно привитые сополиимиды (полиимидные щетки) ПИ-графт-ПММА и ПИ-графт-ПМАК (Рис. 1) с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПММА) (Рис. 1а) и полиметакриловой кислоты (ПМАК) (Рис. 1б). Полученные полиимидные щетки полностью охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии, мультидетекторной ЭЖХ.



**Рис. 1.** Структура полиимидных щеток (а) ПИ-графт-ПММА и (б) ПИ-графт-ПМАК.

Показано, что на основе ПИ-графт-ПММА могут быть получены эффективные первапорационные мембраны для дегидратации спиртов с индексом пкевапорационного разделения  $PSI > 70000$ .

Комплексообразование порфиразинов с ПИ-графт-ПМАК приводит к формированию водорастворимых биосовместимых наночастиц, обладающих интенсивной красной люминесценцией. Показано, что эти наночастицы обеспечивают быстрое накопление порфиразина в ядре и мембране опухолевых клеток (Рис. 2а).



**Рис. 2.** (а) Внутриклеточная локализация порфиразинового сенсбилизатора в щетках ПИ-графт-ПМАК (б) Визуализация распределения порфиразина в организме (слева – до, справа – через 3 часа после инъекции водного раствора комплекса ПИ-графт-ПМАК/порфиразин.

Продемонстрирована высокая фотодинамическая активность этих наночастиц. Показано, что полиимидные щетки ПИ-графт-ПМАК служат эффективными наноконтейнерами для цианопорфиразиновых агентов фотодинамической терапии и диагностики, обеспечивающими высокую селективность доставки этих агентов в клетки опухоли (Рис. 2б).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-13-00200).

## Апконвертирующие наноконструкции для визуализации и фотодинамической терапии рака ик излучением

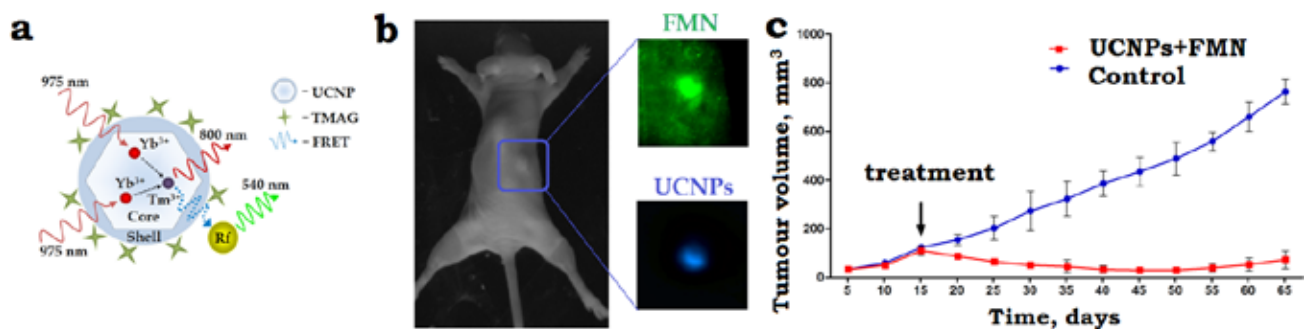
*Хайдуков Е.В., Миронова К.Е., Рочева В.В., Семчишен В.А., Нечаев А.В., Генералова А.Н., Зубов В.П., Молчанова С.И., Хайдуков К.В., Гуллер А.Е., Шехтер А.Б.*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект 59, г. Москва, 119333; эл. почта: khaydukov@mail.ru

Метод фотодинамической терапии (ФДТ) является неинвазивной медицинской технологией, включающей три ключевых компонента: фотосенсибилизатор, свет и кислород, растворенный в биоткани. При возбуждении светом молекулы фотосенсибилизатора способны передать энергию поглощенного кванта света окружающим молекулам кислорода, генерируя цитотоксичные активные формы кислорода, что приводит к гибели раковых клеток. Однако большинство фотосенсибилизаторов возбуждаются под действием видимого или УФ излучения, что существенно ограничивает глубину проникновения света из-за поглощения и рассеяния биологических тканей, приводя к слабому терапевтическому эффекту в случае глубоко расположенных опухолей.

Уникальные оптические свойства апконвертирующих наночастиц позволяют реализовать инновационный метод глубокой ФДТ. В ближнем инфракрасном диапазоне 700-1000 нм биоткань, в так называемом «окне прозрачности», имеет минимальное поглощение. Поэтому данный диапазон идеально подходит для оптической визуализации и терапии.

Нами были синтезированы апконвертирующие наночастицы (НАФ) со структурой ядро/оболочка  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_3+\text{Tm}_3+\text{NaYF}_4$ , обладающие рекордным значением интегрального коэффициента конверсии. Интегральный коэффициент конверсии при возбуждении НАФ излучением с длиной волны 975 нм был измерен с применением интегрирующей сферы (на длинах волн фотолюминесценции: 800 нм, 475 нм, 450 нм, 360 и 345 нм) и составил значение 8% при интенсивности возбуждающего излучения  $10 \text{ Вт/см}^2$  [1]. Была разработана технология модификации поверхности гидрофобных наночастиц полимерным покрытием [2,3], обеспечивающим низкое неспецифическое взаимодействие апконвертирующих наночастиц с белками плазмы крови, что позволило увеличить время их циркуляции в кровотоке малых животных и соответственно усилить эффективность их накопления в опухоли [4]. На модели эпидермоидной карциномы легкого Льюиса, перевитой мышам, продемонстрирована прижизненная доставка наночастиц в опухоль за счет пассивного EPR-эффекта [5] и ее ФЛ визуализация [6, 7]. Наличие УФ и синих линий фотолюминесценции (ФЛ) апконвертирующих наночастиц при ИК возбуждении позволило рассматривать в качестве фотосенсибилизатора для глубокой ФДТ витамин В2 (Рибофлавин, Рф). Окислительно-восстановительный потенциал Рф в сочетании с высоким оптическим поглощением в УФ и синем спектральном диапазоне делает такой эндогенный фотосенсибилизатор способным эффективно генерировать активные формы кислорода (АФК) и убивать раковые клетки, которые характеризуются повышенным накоплением рибофлавина. Мы обнаружили, что концентрации  $30 \text{ мМ}$  рибофлавина в клеточной культуральной среде достаточно, чтобы вызвать апоптоз клеток аденокарциномы молочной железы человека (SK-BR-3) при облучении светом 365 нм. Нами показано, что концентрация рибофлавина  $60\text{-}\mu\text{М}$  достижима в опухоли при внутривенном введении витамина. Синтезированные нами наноконструкции (НАФ-Рф) обеспечили преобразование квантов ближнего ИК диапазона, находящегося в оптическом окне прозрачности биоткани, в УФ кванты возбуждения рибофлавина при безызлучательной резонансной передаче энергии. Высокоэффективный (~20%) Фёрстеровский перенос энергии в наноконструкции позволил обеспечить выработку активных форм кислорода в опухоли. На ксенографтной модели SK-BR-3 была продемонстрирована эффективная фотодинамическая терапия с использованием созданной наноконструкции [8]. При однократном воздействии наблюдалось торможение роста опухоли и уменьшение ее объема на 90%.



**Рис. 1.** Демонстрация применения апконвертирующих наноконструкций для визуализации и фотодинамической терапии рака ИК излучением. (а) Наноконструкция НАФ-Рф, в которой реализуется безизлучательный резонансный перенос энергии, линия ФЛ с длиной волны 800 нм используется для визуализации патологически измененных тканей; (б) прижизненная визуализация опухоли лабораторного животного, демонстрирующая колокализацию НАФ и Рф; (с) изменение объема опухоли после ФДТ с использованием созданных наноконструкций.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01421.

Публикации по гранту

- [1] Khaydukov E.V., Semchishen V.A., Seminogov V.N., Sokolov V.I., Popov A.P., Bykov A.V., Nechaev A.V., Akhmanov A.S., Panchenko V.Ya., Zvyagin A.V., *Las. Phys. Lett.*, 2014, 11 (9), 095602, (doi: 10.1088/1612-2011/11/9/095602).
- [2] Generalova A.N., Kochneva I.K., Khaydukov E.V., Semchishen V.A., Guller A.E., Nechaev A.V., Shekhter A.B., Zubov V.P., Zvyagin A.V., Deyev S.M., *Nanoscale*, 2015, 7 (5), 1709-1717, (doi: 10.1039/C4NR05908E).
- [3] Khaydukov E.V., Rocheva V.V., Mironova K.E., Generalova A.N., Nechaev A.V., Semchishen V.A., Panchenko V.Ya., *Nanotechnol Russia*, 2015, 10: 904, (doi: 10.1134/S1995078015060051).
- [4] Rocheva V.V., Khochenkov D.A., Generalova A.N., Nechaev A.V., Semchishen V.A., Stepanova E.V., Sokolov V. I., Khaydukov E.V., Panchenko V.Ya., *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2016, 80:467, (doi:10.3103/S1062873816040274).
- [5] Generalova A.N., Rocheva V.V., Nechaev A.V., Khochenkov D.A., Sholina N.V., Semchishen V.A., Zubov V.P., Koroleva A.V., Chichkov B.N., Khaydukov E.V., *RSC Adv.*, 2016, 6, 30089-30097, (doi: 10.1039/C5RA25304G).
- [6] Generalova A.N., Zubov V.P., *Polym. Sci. Ser. B.*, 2016, 58:385, (doi:10.1134/S1560090416040023).
- [7] Рочева В.В., Шолина Н.В., Деревяшкин С.П., Генералова А.Н., Нечаев А.В., Хоченков Д.А., Семчишен В.А., Хайдуков Е.В., Степанова Е.В., Панченко В.Я., *Альманах клинической медицины*, 2016, 44 (2), 227-233, (doi: 10.18786/2072-0505-2016-44-2-227-233).
- [8] Khaydukov E.V., Mironova K.E., Semchishen V.A., Generalova A.N., Nechaev A.V., Khochenkov D.A., Stepanova E.V., Lebedev O.I., Zvyagin A.V., Deyev S.M., Panchenko V.Ya., *Scientific Reports*, 2016, in press.

## Золотые композитные наночастицы и атомные кластеры для применений в аналитике и тераностике

*Хлебцов Н.Г.<sup>1,2</sup> Хлебцов Б.Н.<sup>1,2</sup> Дыкман Л.А.<sup>1</sup> Ханадеев В.А.<sup>1,2</sup> Бучарская А.Б.<sup>3</sup>*

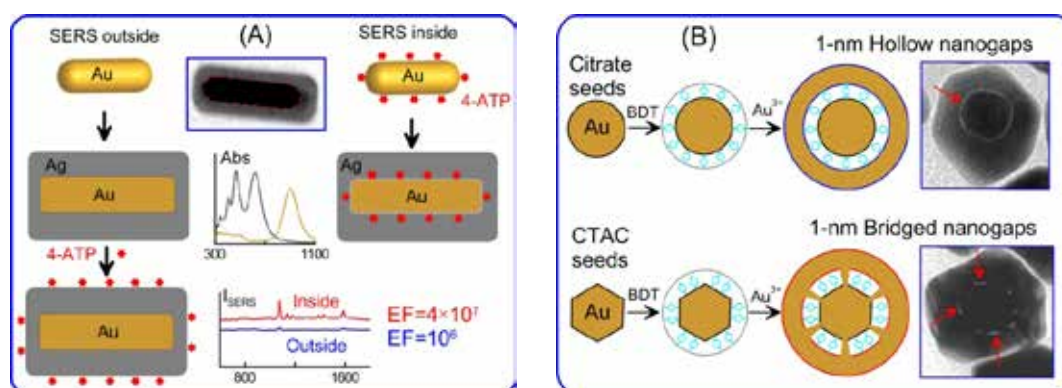
<sup>1</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, проспект Энтузиастов 13, г. Саратов, 410049; эл. почта: khlebtsov@ibppm.ru

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

<sup>3</sup>Саратовский государственный медицинский университет

Многофункциональные композитные наночастицы объединяют аналитические, диагностические и терапевтические возможности в одной наноструктуре и являются технологической основой тераностики – быстро развивающейся новой области науки на стыке биомедицины и нанотехнологии [1]. Золотые флуоресцентные атомные кластеры содержат около 20 атомов Au, имеют размеры 1-2 нм (вместе с капирующим лигандом) в области между атомами с дискретными уровнями энергии и наночастицами с непрерывной зоной проводимости, и перспективны для современной нанобиотехнологии [2]. В настоящее время гибридные золотые наночастицы и кластеры применяются в качестве контрастирующих агентов для биоимиджинга (оптического, опто-акустического, МРТ и т.п.), фототермальной, фотодинамической и химической терапии, адресной доставки целевых молекул (лекарств, фотодинамических агентов, siRNA и т.д.) [1], а также в качестве технологической платформы для химического и биологического сенсинга, основанного на эффектах плазмонного резонанса и гигантского комбинационного рассеяния (общепринятая аббревиатура – SERS [3]). В проекте РФФИ проведены исследования по трем основным направлениям: (1) аналитический SERS сенсинг; (2) фототермальная и фотодинамическая терапия; (3) биоимиджинг.

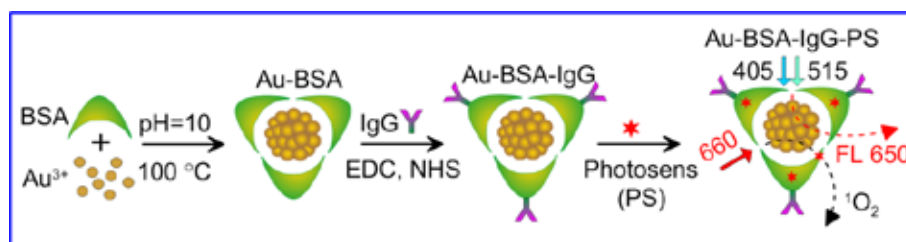
Для аналитического сенсинга разработано несколько плазмонных SERS платформ в виде самоассемблированных наночастиц контролируемого размера, формы и структуры [3], 2D кристаллов из монодисперсных сфер двуокиси кремния, декорированных золотыми наносферами или наностержнями [4], островковых пленок золота с контролируемой структурой и сильным плазмонным взаимодействием между островками [5], а также двухслойных Au@Ag наностержней [6] и золотых наноматрешек [7] с рамановскими молекулами, встроенными внутри ~1 нм зазора между ядром и оболочкой (рис. 1).



**Рис. 1.** (А) Схема синтеза Au@Ag наностержней с рамановскими 4-АТФ молекулами на поверхности частиц и на границе ядро/оболочка. Во втором случае SERS усиление EF в 40 раз больше [6]. (Б) Схема синтеза Au наноматрешек с полыми и мостиковыми <1 нм зазорами, в которых встроены рамановские молекулы BDT (1,4-benzenedithiol). Структура зазора контролируется

морфологий сферических 15-нм ядер (цитратный синтез) или полигональных 15-нм ядер, стабилизированных СТАС (cetyltrimethylammonium chloride)+BDT [7].

Для комбинированной фототермальной и фотодинамической терапии были синтезированы наноконструкции, содержащие плазмонное ядро (Au золотые наностержни или Au@Ag наноклетки) обычную и мезопористую силикатную оболочку, которая была допирована фотосенсибилизатором. Эти наноконструкции показали высокую эффективность в модельных экспериментах с привитой опухолью рака печени у крыс (см. обзорную статью [8] и ссылки в ней на оригинальные публикации авторов проекта по этой тематике). В работе [2] нами впервые были синтезированы BSA-стабилизированные флуоресцентные нанокластеры как платформа для последующей конъюгации с человеческим антистафилококковым иммуноглобулином (antiSAIgG) и фотодинамическим агентом Photosens™ (PS) (Рис. 2). Подобные наноконструкции были использованы для селективной детекции патогенных бактерий, устойчивых к антибиотикам, и их фотодинамической инактивации [2].



**Рис.2.** Схема синтеза золотых флуоресцирующих комплексов Au–BSA–antiSAIgG–PS [2]. На первом этапе синтезируются BSA-стабилизированные флуоресцентные кластеры с 25 атомами золота, на втором этапе осуществляется их функционализация молекулами antiSAIgG, на третьем этапе кластеры допируются молекулами фотодинамического агента (Photosens™). Нанокластеры имеют таргетную модальность (antiSAIgG), 14% квантовый выход флуоресценции (650 нм) с максимумами возбуждения 405 нм и 515 нм, а также эффективно генерируют синглетный кислород при облучении светом с длиной волны 660 нм.

В работах третьего направления показана возможность эффективного биоимиджинга в конфокальной микроскопии раковых клеток с использованием золотых нанозвезд, покрытых силикатной оболочкой [9], а также флуоресцентного биоимиджинга с использованием наночастиц ЧСА, допированных флуоресцентными золотыми нанокластерами Au25-ЧСА [10].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01167.

Публикации по гранту

- [1] Dykman L.A., Khlebtsov N.G. *Biomaterials*, 2016, 108, 13 (doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.08.040).
- [2] Khlebtsov B. et al. *RSC Advances*, 2015, 5, 61639 (doi: c5ra11713e).
- [3] Khlebtsov N., Khlebtsov B. *Plasmonic SERS substrates and probes*. Saarbrücken: Lambert Academic Publ., 2016.-140 pages. (ISBN 978-3-659-94141-2).
- [4] Khanadeev V.A., Khlebtsov B.N., Klimova S.A. et al., *Nanotechnology*, 2014, 25, 405602 (doi: 10.1088/0957-4484/25/40/405602).
- [5] Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Panfilova E. V., Bratashov D. N., Khlebtsov N. G. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, 7, 6518 (doi 10.1021/acsami.5b01652).
- [6] Khlebtsov B., Khanadeev V., Khlebtsov N. *Nano Res.*, 2016, 9, 2303 (doi 10.1007/s12274-016-1117-7).
- [7] Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 15385 (doi 10.1021/acs.jpcc.6b03606).
- [8] Bucharskaya A. et al., *Int. J. Molec. Sci.*, 2016, 17, 1295; (doi:10.3390/ijms17081295).
- [9] Bibikova O. et al., *J. Biomed. Opt.*, 2015, 20, 076017 (doi 10.1117/1.JBO.20.7.076017).
- [10] Khlebtsov B., Prilepskii A., Lomova M., Khlebtsov N., *J. Innovat. Opt. Health Sci.*, 2016, 9, 1650004 (doi 10.1142/S1793545816500048).



## Разработка физико-химических основ одностадийного процесса синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы

*Чернявский А.С.<sup>1</sup>, Кузнецов К.Б.<sup>1</sup>, Ковалев И.А.<sup>1</sup>, Огарков А.И.<sup>1</sup>, Шевцов С.В.<sup>1</sup>, Зуфман В.Ю.<sup>1</sup>, Канныкин С.В.<sup>2</sup>, Ашмарин А.А.<sup>1</sup>, Нечаев А.Н.<sup>3</sup>, Иевлев В.М.<sup>4</sup>, Солнцев К.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект 49, г. Москва, 119334

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл. 1, г. Воронеж, 394018

<sup>3</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио Кюри 6, г. Дубна, 141980

<sup>4</sup>Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, г. Москва, 119991  
эл. почта: kasolntsev@rambler.ru

Актуальность темы в прикладном аспекте обусловлена тем, что керамике на основе нитридов Ti, Zr и Hf свойственны высокие механические характеристики, термическая, химическая и радиационная стойкость. Широкое применение в электронной технике нашли пленочные нитриды. Создание объемных образцов керамики сопряжено с решением задачи компактирования и спекания соответствующих порошков.

Предложенный ранее авторами проекта подход к получению компактных керамических изделий заданной формы – окислительное конструирование, базирующийся на процессе оксидирования металлических заготовок соответствующей формы, позволил синтезировать образцы оксидной керамики конструкционного и функционального назначения, создание которых невозможно с применением традиционной керамической технологии. Поэтому было целесообразно реализовать этот подход к синтезу нитридной керамики, в связи с чем сформулированы задачи исследования: кинетика процесса высокотемпературной нитридации ( $1\ 500\text{--}2\ 400^\circ\text{C}$ ), особенности структуры, субструктуры и механических свойств синтезируемой керамики.

Основные результаты следующие.

1. Показана возможность развития процесса нитридации при температурах выше температуры перитектики (жидкой фазы).

2. Установлен двухстадийный характер процесса нитридации: на первой стадии он аппроксимируется экспоненциальной зависимостью (насыщение металла азотом с образованием твердого раствора и фазы нитрида); на второй – линейной (насыщение нитрида азотом).

3. Показана возможность создания слоевых композитных гетероструктур нитрид (оболочка) – твердый раствор (ядро).

4. Крупнокристаллическая структура образцов нитрида (размер зерен до 100 мкм) формируется по механизму эндотаксии.

5. Для внутризеренной структуры характерна высокая плотность индивидуальных дислокаций ( $\sim 5 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ ). Несмотря на высокие температуры процесса полигонизация не происходит (сохраняется "дислокационное наноструктурирование" в объеме кристаллитов).

6. Величина микротвердости синтезированных образцов нитридов соответствует твердости монокристаллических образцов.

7. Для приповерхностного слоя необлученных и облученных высокоэнергетическими ионами  $^{24}\text{Xe}^{136}$  образцов ZrN характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Облучение не приводит к изменению зеренной микроструктуры керамики.

Целесообразно развитие исследований, направленных на создание образцов нитридной керамики для конструкционных элементов ядерных реакторов.

**Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925).**

Публикации по гранту

[1] Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2016, 52, 609 (doi: 10.7868/S0002337X16060075).

[2] Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2016, в печати.

[3] Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2017, в печати.

[4] Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Журнал неорганической химии, 2016, в печати.

[5] Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Третьяков Н.Н., Саприна М.П., Костюченко А.В., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2015, 51, 893 (doi: 10.7868/S0002337X15080126).

[6] Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2016, 52, 651 (doi: 10.7868/S0002337X16060130).

[7] Огарков А.И., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2016, 52, 612 (doi: 10.7868/S0002337X16060117).

[8] Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Нечаев А.Н., Огарков А.И., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А., Неорганические материалы, 2016, в печати.

## Фталоцианины металлов как активные слои химических сенсоров

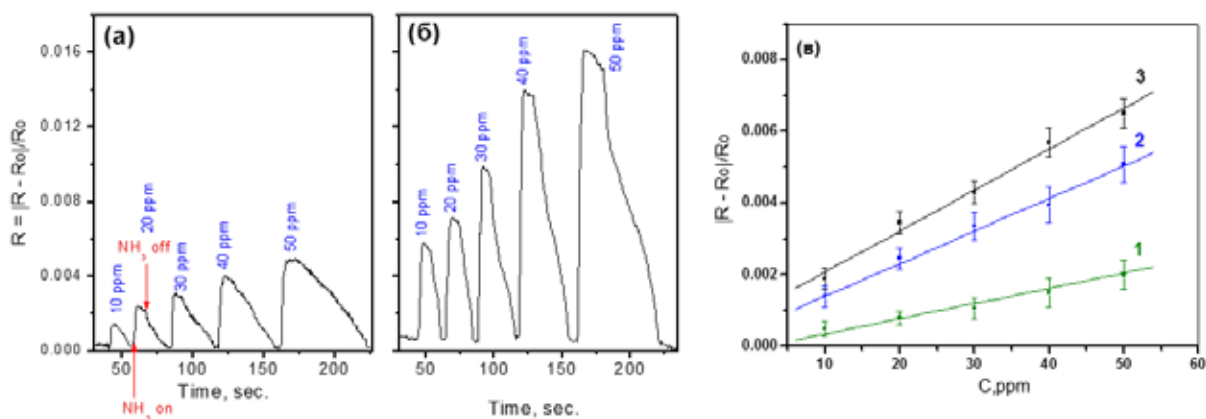
*Басова Т.В., Клямер Д.Д., Пархоменко Р.Г., Поляков М.С., Михалева Н.С., Краснов П.О., Морозова Н.Б.*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева 3, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: basova@niic.nsc.ru

Развитие новых методов и поиск новых материалов для создания активных слоев сенсоров для определения токсичных веществ в воде и воздухе является актуальной задачей. Фталоцианины металлов находят широкое применение в качестве активных слоев различных сенсорных устройств.

В данной работе представлен обзор результатов, полученных в рамках настоящего проекта, по использованию тонких пленок фталоцианинов металлов (MPc) с различными заместителями в качестве активных слоев резистивных сенсоров на аммиак, водород и пары некоторых органических растворителей. Исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинов проводили методом измерения адсорбционно-резистивного отклика в присутствии определяемых газов различных концентраций. Проведено исследование зависимости сенсорного отклика от типа заместителей в ароматическом кольце, центрального металла-комплексообразователя и от структурных особенностей получаемых пленок.

Показано, что в ряду незамещенных (MPc) и фторзамещенных фталоцианинов (MPcF<sub>4</sub>, MPcF<sub>16</sub>) Co(II), Zn(II), Cu(II), Pd(II) наибольшим сенсорным откликом на пары аммиака обладают пленки фталоцианинов кобальта. Показано, что фторзамещенные фталоцианины проявляют больший сенсорный отклик на пары аммиака, чем незамещенные [1, 2]. Экспериментальные результаты коррелируют с данными квантово-химических расчетов. На примере CoPcF<sub>4</sub> продемонстрировано, что отжиг пленок при температуре 300 °C в течение 6 часов приводит к увеличению величины их сенсорного отклика на пары аммиака (Рис. 1).



**Рис. 1.** Сенсорный отклик пленок CoPcF<sub>4</sub> на пары аммиака (10-50 ppm) до отжига (а) и после отжига при 300 °C в течение 6 часов (б). Зависимость сенсорного отклика пленок CoPc (1), CoPcF<sub>4</sub> (2) и CoPcF<sub>16</sub> (3) от концентрации NH<sub>3</sub>.

Проведены эксперименты по исследованию сенсорного отклика на водород (1000-25000 ppm). Показано, что пленки CoPc, ZnPc и PdPc демонстрируют стабильный обратимый сенсорный отклик на водород при продувке воздухом, однако при этом введение фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо не приводит к значительному повышению чувствительности сенсоров.

Также в качестве активных слоев химических сенсоров на пары аммиака и водорода исследованы образцы фталоцианинов металлов с длинными углеводородными заместителями [3] и их гибридные материалы с одностенными углеродными нанотрубками (SWCNT) [4]. На примере фталоцианинов,

содержащих пиреновую группу в качестве одного из заместителей показано, что чувствительность к парам  $\text{NH}_3$  как в случае пленок МРс-ру, так и их гибридных материалов с SWCNT, уменьшается в следующей последовательности: CuРс-ру>СоРс-ру>Н<sub>2</sub>Рс-ру [4].

Кроме того, в рамках настоящего проекта были исследованы двухслойные пленочные структуры, полученные послойным осаждением фталоцианинов и палладийсодержащих пленок, где палладийсодержащая пленка является верхним слоем [5]. Такие гибридные пленочные структуры позволяют сочетать в себе свойства палладийсодержащих мембран (высокая проницаемость и селективность к водороду) и фталоцианинов металлов (сенсорный отклик). Показано, что двухслойные структуры ZnРс/Pd демонстрируют стабильный обратимый сенсорный отклик на водород (1000-5000 ppm) при продувке воздухом, однако при этом они не чувствительны к парам аммиака,  $\text{CO}_2$  и парам органических растворителей. Эти свойства позволяют использовать двухслойные пленочные структуры МРс/Pd в качестве селективных активных слоев сенсоров для определения водорода в присутствии других газов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10014.**

Публикации по гранту

[1] Basova T.V., Mikhaleva N.S., Hassan A.K., Kiselev V.G., Sensors and Actuators B, 2016, 227, 634 (doi: 10.1016/j.snb.2015.12.079).

[2] Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V., Appl. Surf. Sci., 2016, 372, 79. (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.066).

[3] Basova T.V., Hassan A., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V., Coord. Chem. Rev. 2016, 310, 131 (doi: 10.1016/j.ccr.2015.11.005).

[4] Kaya E.N., Basova T., Polyakov M., Durmuş M., Kadem B., Hassan A., RSC Advances 2015, 5, 91855 (doi: 10.1039/c5ra18697h).

[5] Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Nikolaeva N.S., Shushanyan A.D., Parkhomenko R.G., Morozova N.B., Basova T.V., Sci. Adv. Mater., 2016 (в печати).

## Синтез и электронные свойства функциональнозамещенных фуллеренов – наноразмерные оптические молекулярные переключатели

*Туктаров А.Р., Хузин А.А., Тулябаев А.Р., Ахметов А.Р., Шакирова З.Р., Халилов Л.М., Джемилев У.М.*

Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября 141, г. Уфа, 450075;

эл. почта: tuktarovar@gmail.com

Как известно, основным сдерживающим фактором для создания современных суперкомпьютеров является достигнутый критический размер кремниевых транзисторов, отвечающих за быстродействие. Одним из возможных способов решения возникшей проблемы является замена обычных кремниевых транзисторов на молекулярные органические переключатели, которые, как полагают исследователи, на несколько порядков меньше самых миниатюрных устройств, что в итоге приведет к увеличению эффективности новых компьютерных систем в несколько миллиардов раз по сравнению с современными компьютерами, в которых применяются кремниевые элементы.

Наиболее изученными и популярными материалами для создания молекулярных переключателей являются фотохромные соединения (гетарилэтены, спиропираны, спирооксазины, фульгиды, азабензол), которые подвергаются изомеризации при переходе в высшие возбужденные электронные состояния (цис-, транс-изомеризация, перциклические превращения, фотоперенос протона).

Несмотря на достигнутые успехи в области синтеза фотохромных соединений до сих пор не налажено крупномасштабное производство на их основе систем молекулярной оптической памяти и оптических переключателей различного назначения. В связи с этим в последние годы активно стали проводиться исследования, направленные на включение различных фотохромов в структуру таких наноразмерных молекул как фуллерены, нанотрубки, графен, но эта область еще сравнительно молода и требует дальнейшего развития [1].

Учитывая перспективность исследований по созданию молекулярных переключателей будущего на основе различных углеродных кластерах, а также с учетом недостатков известных фотохромных систем в рамках настоящего проекта мы поставили перед собой задачу разработки эффективных методов химического связывания фуллеренов с такими фотохромными соединениями как гетарилэтены, спиропираны и спирооксазины с целью получения наноразмерных фуллерен-фотохромсодержащих гибридных молекул, характеризующихся высокой стабильностью изомерных форм.

К настоящему времени установлено, что в результате безмостикового связывания фуллеренов с гетарилэтенами происходит полная либо частичная потеря фотохромных свойств последних в новых гибридных соединениях [2-4]. Низкую эффективность фотопревращений гибридных молекул можно связать с перепоглощением активирующего излучения фуллереновым фрагментом. Изучение влияния структуры фуллеренового остова, природы спейсера и удаленности фотохромного дитиенилэтенного фрагмента от исходной молекулы  $C_{60}$  на фотохромные свойства синтезированных гибридных соединений позволило установить, что для улучшения фотохромных свойств новых гибридных молекул на основе фуллеренов и дитиенилэтенов необходимо использование спейсеров, включающих сопряженные системы, в качестве которых могут выступать полисопряженные молекулы [5].

В случае спирофотохромных соединений (спиропираны и спирооксазины) главным фактором отвечающим за способность новой гибридной молекулы претерпевать электронные рекомбинации в результате фотооблучения является наличие нитрогруппы в спиропирановом или спирооксазиновом фрагменте [6]. Полученные новые фотохромные молекулы на основе  $C_{60}$ -фуллерена и спиропиранов характеризуются более высокой устойчивостью к необратимым фотопревращениям в отличие от исходных субстратов, что открывает перспективы применения таких гибридных молекул в качестве активного слоя органических полевых транзисторов, фотопреобразователей солнечной энергии и элементов памяти.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00296.**

Публикации по гранту

[1] Туктаров А.Р., Хузин А.А., Джемилев У.М. Усп. химии, 2016, в печати.

[2] Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Akhmetov A.R., Barachevsky V.A., Venidiktova O.V., Dzhemilev U.M. Tetrahedron Lett., 2015, 56, 7154.

[3] Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Akhmetov A.R., Dzhemilev U.M. Mendeleev Commun., 2015, 25, 470.

[4] Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Akhmetov A.R., Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Barachevsky V.A., Venidiktova O.V., Dzhemilev U.M. Mendeleev Commun., 2016, 26, 143.

[5] Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Хузин А.А., Вендиктова О.В., Барачевский В.А., Джемилев У.М. Журн. орг. хим., 2016, в печати

[6] Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Tulyabaev A.R., Venidiktova O.V., Valova T.M., Barachevsky V.A., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. RSC Advances, 2016, 6, 71151.

## Направленные синтетические модификации дитерпеноидов, сесквитерпеновых лактонов и кумаринов в условиях металлокомплексного катализа

*Шульц Э.Э., Харитонов Ю.В., Липеева А.В., Патрушев С.С., Тимошенко М.А.*

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Проспект Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: schultz@nioch.nsc.ru

Каталитические методы модификации полифункциональных доступных растительных метаболитов представляют эффективный путь направленного создания фармакологически ценных агентов с селективностью действия, а также разработки инновационных лекарственных средств. В докладе обобщены результаты наших исследований по применению реакций, протекающих под действием металлокомплексных катализаторов, к растительным метаболитам и их производным (изопимаровой и ламбертиановой кислотам, метиленлактонам эудесманового типа, кумаринам). Би- и три-гетероциклические производные изопимаровой кислоты типа **1** и **2** получены последовательностью реакций циклоизомеризации пропаргиламида изопимаровой кислоты в 2-(додекагидрофенантрен-1-ил)-5-метилден-4,5-дигидрооксазол и CuAAC реакцией соответствующего азида с моно- и диалкинами производных аминокислот (Рисунок 1). Катализируемое соединениями золота аллильное аминирование производных изопимаровой кислоты замещенными анилинами, бензолсульфидами, *t*-бутилкарбаматом предложено в качестве подхода к азотсодержащим трициклическим дитерпеноидам – полезным синтетическим интермедиатам для создания биологически активных веществ. Установлено, что стереохимический результат реакции зависит от природы нуклеофила [1]. CuAAC диалкинов диалкинов ламбертиановой и фломизоиковой кислот синтезированы макроциклические соединения, сочлененные по положениям C(15,16) [2], C(16,18) или C(7,18) типа **3** (Рис. 1) соответственно.

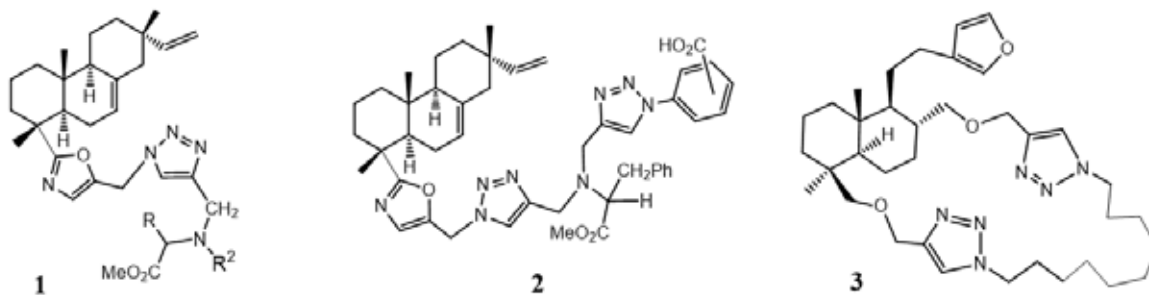


Рис.1. Гетероциклические производные дитерпеновых кислот – перспективные противоопухолевые агенты

Нами предложены условия селективного образования некоторых гетероциклических производных изоалантолактона [3]. Pd-Катализируемые реакции кросс-сочетания метиленлактонов эвдесманового типа с 8-бромксантинами положены в основу синтеза гибридных соединений типа сесквитерпеноид-алкалоид. На примере реакции изоалантолактона **4** с 8-бромкофеином **5** оптимизированы условия образования продуктов реакции кросс-сочетания соответствующих ксантин замещенных (*E*)-13-эвдесма-4(15),11(13)-диен-8 $\beta$ ,12-олидов типа **6** и эндоциклических изомеров - 13-норметилэвдесма-4(15),7(11)-диен-8 $\alpha$ ,12-олидов **7** (Схема 1). Варьирование каталитической системы позволило определить условия селективного образования (*E*)-экзо- **6** или эндоциклического изомера **7**: соединения выделяли с выходом 59 или 92% соответственно.

Разделение реакционных смесей колоночной хроматографией позволило дополнительно выделить: природное соединение астеролид **8** (выход 3-5%, продукт изомеризации изоалантолактона **4**), кофеин **9** (9-18%, продукт дегидробромирования исходного соединения) и продукт димеризации последнего (11-23%).

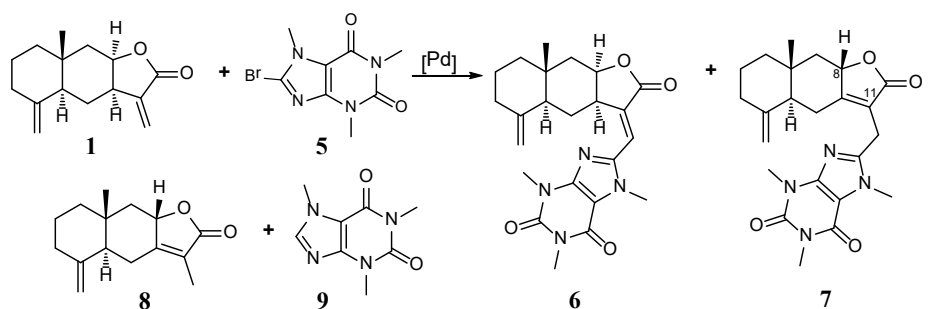


Схема 1. Синтез гибридных соединений типа изоалантолактон-кофеин

На основе CuAAC реакции 2-азидоорезелона **10** с различными алкинами разработан подход к синтезу бифункциональных гибридов типа арил(ариламидометил) – фурукумарин с 1*H*-1,2,3-триазольным линкером, селективных анальгетиков и противовоспалительных агентов, проявивших свойства ингибиторов фосфодиэстеразы PDE-4B *in vitro* [4,5]. На основе азида орезелона **10** и оригинальных 7-этинилкумаринов **11,12** осуществлен синтез бикумаринов двух типов: линейных бифурукумаринов, соединенных триазольным фрагментом (2,3'-линкерные) и кумарин – 2,3-дигидрофурукумариновых гибридов, соединенных 1*H*-1,2,3-триазолильным линкером **13,14** (Схема 2) [6].

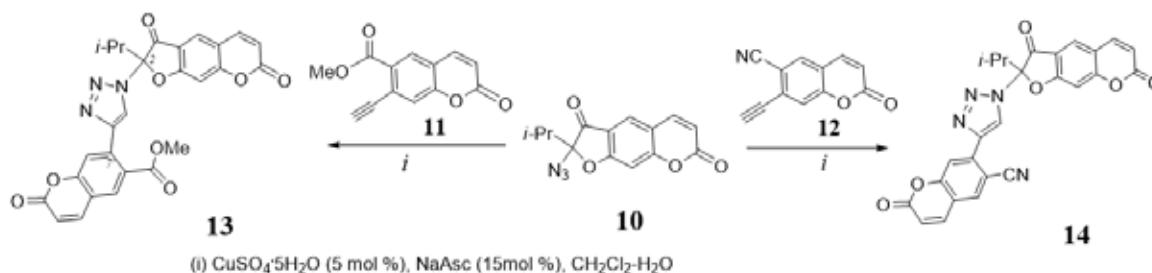


Схема 2. Антикоагулянты на основе фурукумарина орезелона

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00822.

Публикации по гранту

[1] Timoshenko M.A., Kharitonov Yu.V., Shakirov M.M., Bagryanskaya I.Yu., Shults E.E., Chemistry Open, 2016, 5, 65 (doi: 10.1002/open.201500187).

[2] Kharitonov Yu.V., Shakirov M.M., Shults E.E., J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2016, 84, 197 (doi: 10.1007/s10847-016-0596-1).

[3] Патрушев С.С., Шакиров М.М., Шульц Э.Э., Химия гетероциклических соединений 2016, 52, 165 (doi:10.1007/s10593-016-1855-1).

[4] Липеева А.В., Шульц Э.Э., Журнал органической химии 2015, 51, 977 (doi:10.1134/S1070428015070012X).

[5] Lipeeva A.V., Pokrovsky M.A., Baev D.S., Shakirov M.M., Bagryanskaya I.Y., Tolstikova T.G., Pokrovsky A.G., Shults E.E., Eur. J. Med. Chem. 2015, 100, 119 (doi:10.1016/j.ejmech.2015.05.016).

[6] Lipeeva A. V., Khvostov M.V., Baev D.S., Shakirov M.M., Tolstikova T.G., Shults E.E., Medicinal Chemistry, 2016, 12, (в печати) PMID: 26825067.

## Ингибиторы ацетилхолинэстеразы на основе производных алкилзамещенного урацила: направленный синтез и биологическая активность

Семенов В.Э.<sup>1</sup>, Губайдуллина Л.М.<sup>1</sup>, Сайфина Л.Ф.<sup>1</sup>, Луцкина С.В.<sup>1,2</sup>, О.А. Ленина<sup>1</sup>, Зуева И.В.<sup>1</sup>, Петров К.А.<sup>1,3</sup>, Зобов В.В.<sup>1,3</sup>, Резник В.С.<sup>1</sup>, Masson P.<sup>3</sup>, Nachon F.<sup>4</sup>, Никольский Е.Е.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова 8; эл. почта: sve@iopc.ru

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, 119334, Москва, ул. Косыгина 4

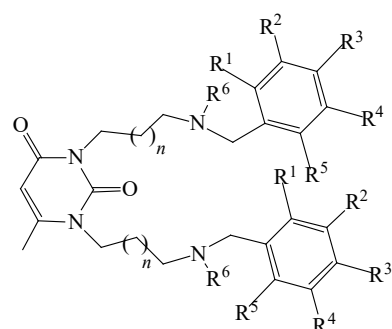
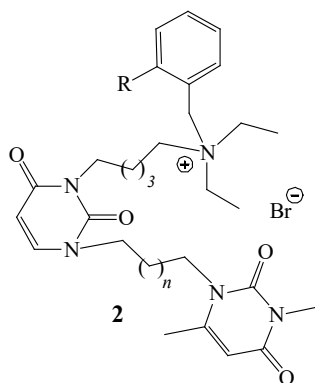
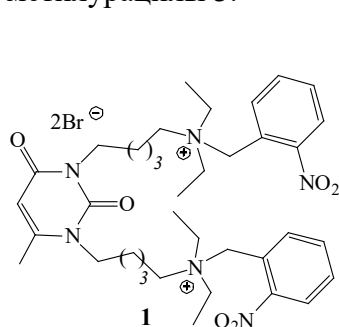
<sup>3</sup>Казанский Федеральный Университет, 420000, Казань, ул. Кремлевская 18

<sup>4</sup>Institut de Recherche Biomedicale des Armees, 91223 Bretigny-sur-Orge, France

Ингибиторы холинэстераз, в частности, ацетилхолинэстеразы (АХЭ), содержащие гетероциклические фрагменты, широко используются в медицинской практике для фармакологической коррекции синаптических дефектов, лежащих в основе болезни Альцгеймера, и различных форм патологической мышечной слабости.

Ранее нами синтезировано производное алкилзамещенного урацила - (1,3-бис[5(диэтил-*o*-нитробензиламмоний)пентил]-6-метилурацил)дибромид **1**, которое продемонстрировало высокую аффинность и селективность в отношении АХЭ и низкую эффективность в отношении бутирилхолинэстеразы (БуХЭ). Проведенные исследование кинетики связывания **1** с АХЭ и БуХЭ, кристаллической структуры комплекса **1** с АХЭ, моделирование связывания **1** с АХЭ методом молекулярной динамики позволили конкретизировать механизм ингибирования АХЭ и БуХЭ и выделить ключевые фрагменты молекулы ингибитора, необходимые для обеспечения его селективности к АХЭ [1]. Основываясь на этих данных, соединение **1** было использовано нами в качестве модельного ингибитора АХЭ, структурная модификация которого приводит к ряду ингибиторов АХЭ на основе алкилзамещенного урацила ионной и неионной природы.

Принимая во внимание, что основные структурные фрагменты соединения **1** должны быть сохранены, а именно 6-метилурациловый цикл, полиметиленовые цепочки, терминальные бензильные радикалы, нами синтезирован новый класс ингибиторов АХЭ на основе оиевых производных алкилзамещенного урацила - 1-(1-алкил-3,6-диметилурацил-1-ил)-3-(5-диэтил-*o*-замещенный бензиламмоний)пентил]-6-метилурацил)дибромиды **2**, и производных алкилзамещенного урацила неионной природы - 1,3-бис[ω-(замещенный бензил)этиламинопентил]-6-метилурацилы **3**.



**3:**  $n=2-4$ ;  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5=H, NO_2, CF_3, F, CN, OCH_3, COOCH_3$ ;  $R^6=Et$  (**a**), **H**(**b**)

Синтез соединений **2** включает в себя 8 стадий, ключевой стадией является взаимодействие 2,4-бис(О-триметилсилил)урацила с 1-(бромалкил)-3,6-диметилурацилом с образованием α-(урацил-1-ил)-ω-(3,6-диметилурацил-1-ил)алкана, в урациловый фрагмент которого далее вводится 5-бромпентильный радикал. Терминальный атом Br далее замещается на диэтиламино-группу, последняя кватернизируется *o*-замещенным бензилбромидом, давая целевые диурацилы **2**. Соединения **3** синтезировали, исходя из 1,3-бис(ω-бромалкил)-6-метилурацилов, терминальные



атомы Br которых заменялись на NHEt- или NH<sub>2</sub>-группы. Далее амино-группы алкилировали замещенными бензилбромидами (соединения **3a**), или бензальдегидами с последующим восстановлением до соединений **3b**.

В докладе обсуждается связь «структура-активность» по отношению к АХЭ и БуХЭ синтезированных соединений. Диурацилы **2** являются высокоэффективными и высокоселективными ингибиторами АХЭ – отношение (IC<sub>50</sub> БуХЭ)/(IC<sub>50</sub> АХЭ) в некоторых случаях достигает 5 порядков. В опытах на животных с экспериментальной миастенией гравис мы показали, что диурацилы **2** эффективно купируют симптомы этого аутоимунного заболевания и могут быть использованы для создания лекарственных средств лечения синдромов патологической мышечной слабости.

Неионные производные алкилзамещенного урацила **3a,b** – селективные ингибиторы АХЭ человека, некоторые из них ингибируют АХЭ в наномолярных концентрациях, демонстрируя на 2-4 порядка большую эффективность в отношении АХЭ по сравнению с БуХЭ. В экспериментах *in vivo* на мышах установлено, что соединения **3a** ввиду своей неионной природы проникают через гематоэнцефалический барьер и эффективно ингибируют АХЭ мозга. Данные молекулярного докинга и исследование методом молекулярной динамики взаимодействия соединений **3a** с АХЭ демонстрируют, что места связывания соединений **3a** с АХЭ включают периферический анионным сайт (ПАС) фермента. В настоящее время считается, что ингибиторы АХЭ, связывающиеся с ферментом в области ПАС, являются перспективными средствами терапии болезни Альцгеймера, поскольку способны снижать количество отложений фрагментов бета-амилоидного пептида. В опытах на животных с генетической моделью болезни Альцгеймера доза соединения **3a** восстанавливает показатели «рабочей памяти» до уровня здоровых животных, а также достоверно уменьшает количество и площадь амилоидных бляшек в коре головного мозга и зонах гиппокампа, превосходя по этому параметру стандартный медицинский препарат. Полученные соединения могут быть использованы в создании лекарственных средств терапии нейродегенеративных заболеваний, в частности, болезни Альцгеймера.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00014.**

Публикации по гранту

[1] Kharlamova A.D., Lushchekina S.V., Petrov K.A., Kots D.E., Nachon F., Villard-Wandhammer M., Zueva I.V., Krejci E., Reznik V.S., Zobov V.V., Nikolsky E.E., Masson P., *Biochem. J.*, 2016, 473, 1225 (doi:10.1042/BCJ20160084).

[2] Semenov V.E., Zueva I.V., Mukhamedyarov M.A., Lushchekina S.V., Kharlamova A.D., Petukhova E.O., Mikhailov A.S., Podyachev S.N., Saifina L.F., Petrov K.A., Minnekhanova O.A., Zobov V.V., Nikolsky E.E., Masson P., Reznik V.S., *ChemMedChem*, 2015, 10, 1863 (doi: 10.1002/cmdc.201500334).

## Превращение этанола в линейные первичные спирты на золото-, никель- и золото-никелевых катализаторах

Чистяков А. В.<sup>1,2</sup>, Жарова<sup>2</sup> П. А., Цодиков<sup>1,2</sup> М. В., Шуб Б. Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991;  
эл. почта: chistyakov@ips.ac.ru

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,  
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991, Россия

Применение биомассы для получения углеводов давно привлекает внимание ученых ввиду актуальности проблемы поиска альтернативы нефти как основы для производства энергоносителей. За последние 10 лет арсенал химической технологии пополнился новыми реакциями превращения этанола в различные органические соединения. Одним из перспективных процессов является каталитическая реакция, приводящая к формированию высших спиртов путем конденсации углеводородного скелета этанола. Однако, основные результаты в этом направлении получены в присутствии гомогенных катализаторов, применение которых в промышленности не представляется возможным из-за сложности выделения катализаторов от продуктов реакции и их последующей регенерации. Бутанол является ценным компонентом моторных топлив, а спирты C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> являются важными мономерами для широкого спектра продуктов.

В работе изучены основные закономерности прямого превращения этанола в линейные первичные спирты C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH (n = 4, 6, 8) в присутствии оригинальных моно- и биметаллических катализаторов Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1-2].

Впервые найдено, что в условиях сверхкритики этанола в присутствии биметаллических золотосодержащих катализаторов существенно интенсифицируется реакция бета -алкилирования с рекордным выходом бутанола-1, достигающим 65% при селективности до 85-95%.

Показано, что наибольшей активностью обладают Au-Ni и Au-Cu катализаторы содержащие эквимольные количества активных компонентов. Обнаружен синергетический эффект биметаллических катализаторов, содержащих существенно меньшее количество активных компонентов, по сравнению с известными аналогами. Выход целевых продуктов на биметаллических катализаторах в 2–3 раза выше, чем на Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как Cu(Ni)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы не проявляют активности.

Важным фактором увеличения эффективности катализа при его проведении в сверхкритическом режиме этанола является обеспечение протекания процесса в кинетическом режиме и увеличении на шесть порядков значения предэкспоненциального множителя, что косвенно свидетельствует об увеличении числа эффективных соударений субстрата с активными центрами поверхности, что подтверждено исследованием кинетики реакции.

Эволюция структуры катализаторов, установленная методами ПЭМ, РФЭС и РФА, позволили выдвинуть три наиболее вероятные причины наблюдаемого синергетического эффекта [3-4]. Первая причина, объясняющая повышение активности и селективности в образовании бутанола-1 в присутствии биметаллических катализаторов, заключается в их устойчивости к агломерации золотосодержащих активных компонентов. Вторая, в образовании катионов золота Au(+n), где 0 < n < 1, повышение концентрации которых коррелирует с возрастанием каталитической активности. Третья – образование в биметаллических системах протяженных скоплений из кластеров Au<sub>n</sub>-M<sub>n</sub>-Au<sub>n</sub>-M<sub>n</sub>, где M = Cu или Ni, которые морфологически являются наиболее подходящими для осуществления процессов конденсации, обеспечивая высокую каталитическую активность и селективность.

Полученные результаты демонстрируют возможность прямого высокоэффективного получения топливных компонентов и важных мономеров из растительного сырья в присутствии биметаллических Au-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-30034.**

Публикации по гранту

[1] Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., *Cat. Tod.*, 2016, (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.016>).

[2] А. В. Чистяков, П. А. Жарова, М. В. Цодиков, С. А. Николаев, И. Н. Кротова, Д. И. Эзжеленко, *Кинет. Катал.*, 2016, 57, №6, 1 (DOI: 10.7868/S0453881116060058).

[3] А. В. Чистяков, В. В. Кривенцов, А. В. Наумкин, А. Ю. Переяславец, П. А. Жарова, М. В. Цодиков, *Нефтехимия*, 2016, 56, №4, 375 (DOI: 10.7868/S0028242116040043).

[4] Д. Е. Завелев, А. В. Чистяков, Г. М. Жидомиров, М. А. Губанов, М. В. Цодиков, И. И. Моисеев, *Кинет. Катал.*, 2016, 57, №1, 97 (DOI: 10.7868/S0453881116010135).

## Содержание и распределение ванадия, никеля и их порфириновых комплексов в асфальтенах и смолах тяжелых нефтей

*Якубов М.Р., Абилова Г.Р., Синяшин К.О., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Милордов Д.В., Борисов Д.В., Борисова Ю.Ю., Миронов Н.А., Грязнов П.И.*

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Арбузова 8, г. Казань, 420088; эл. почта: yakubovmr@mail.ru

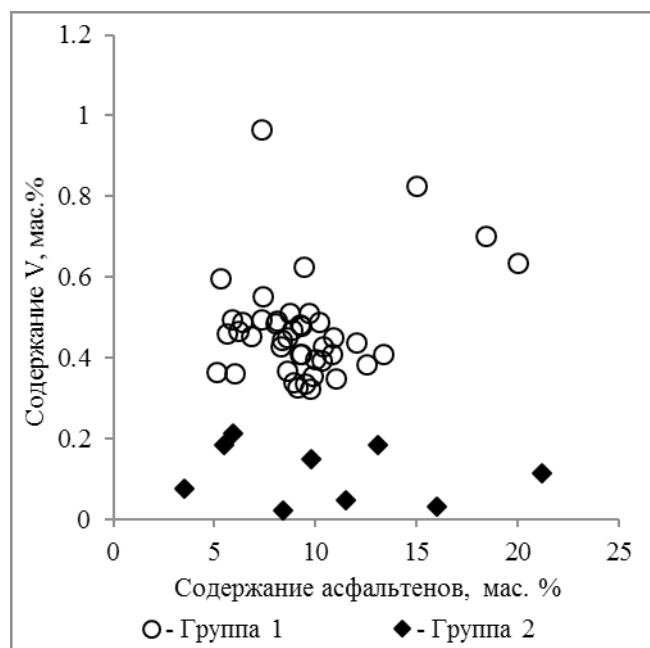
Особенностью высокосернистых тяжелых нефтей (ТН) является повышенное содержание ванадия и никеля, которое в сумме может достигать 0,1 мас.%, что является основным препятствием для эффективной переработки такого нефтяного сырья, например, с использованием процессов гидрокрекинга, т.к. данные металлы необратимо дезактивируют катализаторы. Первичное удаление металлов из нефтяного сырья может осуществляться различными методами, из которых наиболее распространенным является процесс деасфальтизации, где в остатке (асфальт) остается основная масса ванадия и никеля. Однако до настоящего времени отсутствуют фундаментальные данные по распределению ванадия и никеля между смолами и асфальтенами, особенно для ТН, что не позволяет осуществлять выбор эффективных вариантов их демееталлизации.

В рамках настоящего проекта на значительном количестве объектов (более 50 ТН месторождений Татарстана, Коми, Самарской области и Казахстана) выявлены закономерности распределения ванадия и никеля между асфальтенами и смолами в зависимости от их содержания в исходных нефтяных объектах [1]. Показано, что все исследованные объекты можно разделить на две группы (рис. 1, 2) в зависимости от содержания ванадия и никеля в нефтях и их асфальтенах. С увеличением содержания ванадия и никеля в ТН концентрирование ванадия в асфальтенах происходит опережающими темпами по сравнению с никелем. В целом, для большинства исследованных ТН доля ванадия в асфальтенах превышает 50% и в некоторых случаях достигает 80-90%, а остальное приходится на смолы. Доля никеля в асфальтенах ТН как правило не превышает 50%. Как известно, ТН представляют особый интерес в качестве крупнотоннажного сырьевого источника ванадия и никеля. В этом отношении наибольший интерес представляют асфальтеновые концентраты ТН, которые могут содержать до 18 кг/т пентаоксида ванадия и никеля 0,5 кг/т [2], в то время как в промышленных рудах основных месторождений России содержание пентаоксида ванадия составляет 1,2-6,8 кг на тонну.

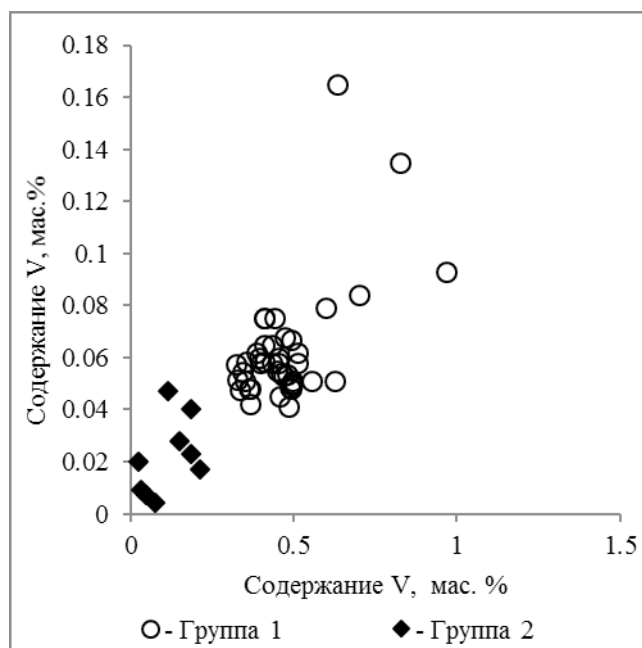
Ванадий в виде катиона ванадила  $VO^{2+}$  и никель в виде катиона  $Ni^{2+}$  координированы преимущественно с порфиринами, при этом их максимальное содержание фиксируется в асфальтенах. Поэтому асфальтеновый концентрат ТН может рассматриваться как сырье для получения концентратов природных металлопорфиринов. Показано преимущество метода осадительной экстракции из раствора асфальтенов по сравнению с обычным кипячением в полярных растворителях для повышения выхода и концентрации ванадилпорфиринов в первичных экстрактах [3]. В экстрактах из асфальтенов ТН с повышенным содержанием ванадия обнаружены ванадилпорфирины в основном этио- и ДФЭП-типов. Доля ванадилпорфиринов этио-типа не превышает 75% от количества порфиринов ДФЭП-типа. Максимум распределения молекулярной массы в обоих типах приходится на гомолог ванадилпорфирина С31, содержащего 9 атомов углерода в алкильных заместителях. В целом, полученные результаты позволяют прогнозировать выход и состав первичных концентратов ванадилпорфиринов при использовании асфальтеновых концентратов в качестве исходного сырья. Также метод осадительной экстракции может быть использован при анализе нефтяных объектов с целью получения дополнительной информации по составу металлопорфиринов.

В результате проведенных исследований для ТН показано, что содержание ванадия в смолах влияет на устойчивость нефти к осаждению асфальтенов [4]. Показано, что экстракты ванадилпорфиринов из смол ТН могут использоваться в качестве добавки, препятствующей процессу осаждения асфальтенов (т.н. ингибитор выпадения асфальтенов). В результате серии экспериментов с добавлением экстракта ванадилпорфиринов к смолам выявлено увеличение их активности по ингибированию осаждения асфальтенов при разбавлении ТН н-гексаном. Полученные результаты

могут иметь перспективы практического использования в процессах интенсификации добычи нефти с использованием ингибиторов асфальтенов.



**Рис. 1.** Изменение содержания ванадия в ТН в зависимости от содержания асфальтенов.



**Рис. 2.** Изменение содержания ванадия в ТН в зависимости от содержания ванадия в асфальтенах.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00139.

Публикации по гранту

[1] Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Иванов В.Т., Синяшин К.О.

Нефтехимия. 2016, 56, 19 (doi: 10.7868/s002824211601007x).

[2] Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Миронов Н.А. Нефтяное хозяйство. 2015, 12, 132.

[3] Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G. Petroleum Science and Technology. 2016, 34, 177 (doi:10.1080/10916466.2015.1122627).

[4] Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva. Energy Fuels. в печати.

## Конструирование новых полиазотистых нитросоединений на основе ансамблей линейных и аннелированных азолов

*Шереметев А.Б., Далингер И.Л.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский просп., д.47, Москва, 119991, Россия, E-mail: sab@ioc.ac

Перспективность новых энергоемких соединений, являющихся компонентами взрывчатых композиций, твердых ракетных топлив и других специальных составов, определяется рядом ключевых параметров - энергетическая эффективность, плотность, кислородный баланс, термостабильность, чувствительность к механическим воздействиям, синтетическая доступность и др. Создание новых энергоемких соединений, обладающих оптимальным сочетанием параметров, является актуальной задачей. В последние два десятилетия наиболее активно исследования, направленные на решения этой задачи, проводятся в ряду производных полиазотистых гетероциклов.

Однако проводимые в различных лабораториях мира исследования по синтезу новых энергоемких молекул, до недавнего времени, базировались на использовании моноциклических азолов и практически исчерпали ресурс разнообразия получаемых соединений из-за ограниченного числа реакционных центров и особенностей реакционной способности конкретного типа гетероцикла. В то же время, использование в качестве базового каркаса энергоемких молекул комбинаций из нескольких связанных между собой полиазотистых гетероциклов (одинаковых или разных) могло бы позволить увеличить количество реакционных центров для введения эксплозифорных групп, расширив возможности оптимизации целевых структур. Заметим, что немногочисленные известные примеры соединений подобного типа обладают более высокой термостабильностью и плотностью (что очень важно!) по сравнению с их моноциклическими аналогами.

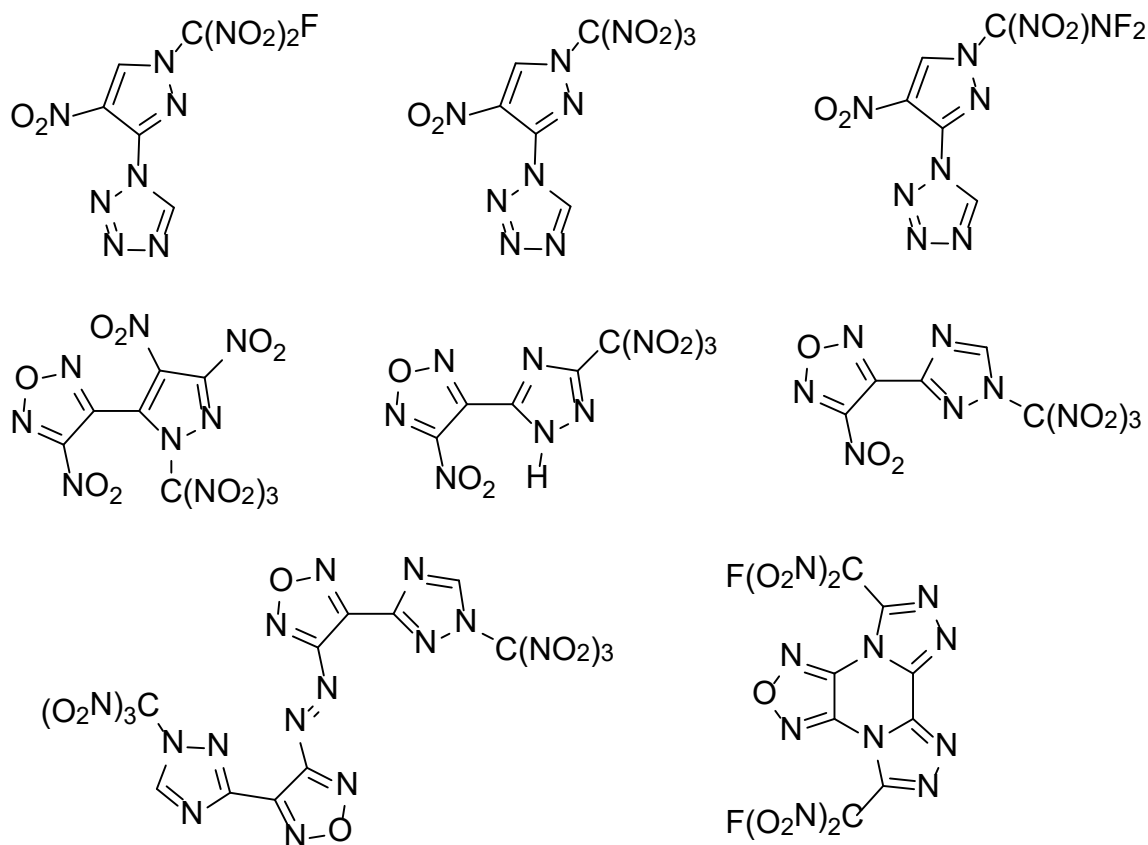
В качестве «строительных блоков» для конструирования каркаса высокоэнергетических молекул нами преимущественно использованы такие азолы, как пиразол, триазол, тетразол и фуразан. В настоящей работе, проведено исследование по конструированию соединений, включающих различные комбинации этих гетероциклов, изучены возможности введения в них эксплозифорных и вспомогательных групп.

Было показано, что используемый нами подход открывает возможности для оптимизации свойств целевых соединений не только за счет смены гетероциклов в базовом скелете молекулы, но также получением изомеров, отличающихся типом сочленения гетероциклов или положением функциональных групп. Выявлены закономерности структура-свойство.

В результате разработаны препаративные методы синтеза большой группы энергоемких соединений, включающих от одного до четырех гетероциклов, содержащих различное количество и сочетание эксплозифорных групп – C-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>2</sub>, N-NH<sub>2</sub>, -C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>, -C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F, -N<sub>3</sub> и др. Некоторые примеры энергоемких молекул, полученных при проведении исследования, представлены на рисунке.

Проведено тщательное спектральное исследование (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F, и ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC и <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC, ИКС, масс-спектрометрия) всех полученных соединений. Для всех целевых соединений выполнен рентгено-структурный анализ.

Произведена теоретическая и экспериментальная оценка прикладных свойств целевых молекул. Показана потенциальная перспективность ряда соединений в качестве компонентов энергоемких составов различного назначения.



**Рисунок 1.** Примеры полученных энергоемких соединений.

**Над выполнением проекта работали:** Александрова Н.С. (ИОХ), Бабичева Е.С. (студент РХТУ), Вацадзе И.А. (ИОХ), Козеев А.М. (ИОХ), Корманов А.В. (аспирант ИОХ), Липилин Д.Л. (ИОХ), Палысаева Н.В. (ИОХ), Потемкин А.А. (студент МГУ), Семякин С.С. (студент РХТУ), Синдитский В.П. (РХТУ), Шилов А.А. (студент РХТУ), Шкинева Т.К. (ИОХ).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 14-13-01153.

Некоторые публикации по гранту

- I. L. Yudin, N. V. Palysaeva, B. B. Averkiev, A. B. Sheremetev. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, (3), 193-195 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.011).
- I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, A. V. Kormanov, M. I. Struchkova, K. Yu. Suponitsky, A. A. Bragin, K. A. Monogarov, V. P. Sinditskii, and A. B. Sheremetev. *Chem. Asian J.* 2015, 10, #9, 1987-1996 (DOI: 10.1002/asia.201500533).
- I. L. Dalinger, A. Kh. Shakhnes, K. A. Monogarov, K. Yu. Suponitsky, and A. B. Sheremetev. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, (6), 429-431 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.010).
- V. P. Sinditskii, A. V. Burzhava, A. N. Chernyi, D. S. Shmelev, V. N. Apalkova, N. V. Palysaeva, and A. B. Sheremetev. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, 123, 1431-1438 (DOI: 10.1007/s10973-015-5048-4).
- A. B. Sheremetev, V. L. Korolev, A. A. Potemkin, N. S. Aleksandrova, N. V. Palysaeva, T. H. Hoang, V. P. Sinditskii, and K. Yu. Suponitsky. *Asian J. Org. Chem.*, 2016, in press (DOI: 10.1002/ajoc.201600386).
- I. L. Dalinger, K. Yu. Suponitsky, A. N. Pivkina, and A. B. Sheremetev. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, in press.

## Радиационно-индуцированные интермедиаты и необычные молекулы в низкотемпературных матрицах

*Фельдман В.И., Рязанцев С.В., Каменева С.В., Саенко Е.В., Ширяева Е.С., Тюрин Д.А.*

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, 119991; эл. почта: feldman@rc.chem.msu.ru

Действие излучений высокой энергии на изолированные молекулы и молекулярные агрегаты в низкотемпературных матрицах позволяет получать уникальную информацию, представляющую интерес для различных областей химии и химической физики – от моделирования астрохимических и атмосферных процессов до исследования влияния межмолекулярных взаимодействий и конформационной динамики на химические реакции. В рамках данного проекта были проведены систематические исследования с использованием оригинального подхода, основанного на комбинации методов колебательной спектроскопии и ЭПР применительно к радиационно-индуцированным процессам в условиях матричной изоляции при температурах от 6 К, а также квантово-химических расчетов высокого уровня.

Особое внимание было уделено исследованиям малых молекул, представляющих интерес с точки зрения моделирования эволюции вещества в межзвездных и планетных льдах ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  [1-5]), а также в верхних слоях атмосферы (фреоны [4, 6]). Сформулирована общая концепция экстремально “горячей” химии в экстремально холодной среде, обнаружены нетривиальные особенности механизмов реакций в данных условиях.

Отдельное направление заключалось в исследовании кинетики образования и стабилизации необычных энергетически богатых молекул – гидридов благородных газов общей формулы  $\text{HNgY}$  ( $\text{Ng} = \text{Kr}$  или  $\text{Xe}$ ). Продемонстрирована возможность низкотемпературного радиационно-химического синтеза ряда гидридов криптона [3, 7], а также эффективного использования мониторинга образования молекул  $\text{HNgY}$  для изучения динамики атомов водорода и кислорода в низкотемпературных матрицах [1, 7].

Развитие проекта в значительной мере связано с исследованием влияния слабых межмолекулярных взаимодействий на направления радиационно-химических превращений при крайне низких температурах. Такие эффекты впервые обнаружены для комплексов  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{CO}_2$  [1]. В настоящее время получены новые экспериментальные данные о строении, динамике и особенностях химической эволюции межмолекулярных и радикал-молекулярных комплексов.

Обсуждаются перспективы развития различных направлений и приложения результатов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01266.

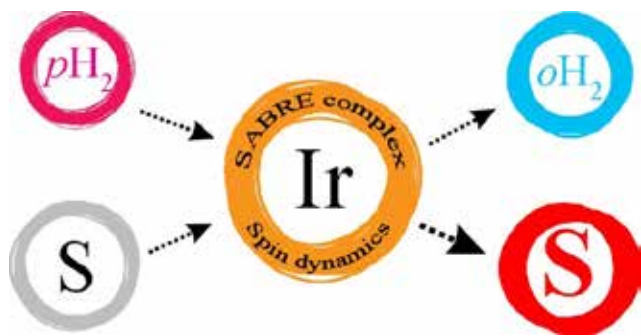
### Публикации по гранту

- [1] Ryazantsev S.V., Feldman V.I., J. Phys. Chem. A., 2015, 119, 2578 (doi: 10.1021/jp509313n).
- [2] Ryazantsev S.V., Feldman V.I., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 11490 (doi: 10.1039/C5CP05446J).
- [3] Kameneva S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I., Rad. Phys. Chem., 2016, 124, 30 (doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.12.001).
- [4] Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V., Shiryayeva E.S., Rad. Phys. Chem., 2016, 124, 7 (doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.12.005).
- [5] Saenko E.V., Feldman V.I., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, submitted.
- [6] Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. J. Phys. Chem. A, 2016, submitted
- [7] Kameneva S.V., Kobzarev A.V., Feldman V.I., Rad. Phys. Chem., 2015, 110, 17 (doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.01.007).

## Химическая и спиновая динамика формирования спиновой гиперполяризации в методе sabre

Юрковская А.В., Иванов К.Л.

Международный томографический центр СОРАН  
Институтская 3а, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: yurk@tomo.nsc.ru



Решение проблемы низкой чувствительности методов ЯМР является крайне актуальной научной задачей. Несмотря на исключительную информативность ЯМР спектроскопии и томографии и широкое применение методик ЯМР в различных областях науки (от физики до медицины), во многих случаях лимитирующим фактором для приложений является относительная низкая чувствительность метода ЯМР в целом.

Это обусловлено относительно слабым взаимодействием ядерных спинов с внешним магнитным полем, в результате чего в условиях термического равновесия разность населенностей спиновых уровней энергии, т.е. спиновая поляризация,  $P$ , как правило, составляет величину порядка  $10^{-4}$  для протонов, которые обладают максимальным магнитным моментом и почти 100% содержанием изотопа. Настоящий проект посвящен развитию методов спектроскопии ЯМР, использующих существенно неравновесно поляризованные (гиперполяризованные) спины. В ходе работы по проекту был внесен существенный вклад в развитие методики SABRE (от англ. Signal Amplification By Reversible Exchange), основанной на переносе поляризации с параводорода (молекулы  $H_2$  в синглетном спиновом состоянии) на субстрат в промежуточном комплексе.

Данный метод SABRE был предложен в 2009 г. и получил значительное распространение ввиду того, что он относительно прост и дешев для реализации, не требует химической модификации исследуемых веществ, работает в растворах при комнатной температуре и дает усиление ЯМР сигналов до 2-3 порядков величины (по сравнению с равновесной поляризацией спинов в поле 10 Тл).

Был достигнут существенный прогресс в понимании спиновой динамики в методе SABRE: впервые дана ясная и четкая интерпретация зависимости поляризации от магнитного поля и обоснована роль анти-пересечений спиновых уровней энергии комплекса SABRE в формировании поляризации. Полученные знания о механизме формирования поляризации позволили впервые провести эксперименты по SABRE в сильных магнитных полях.

Нами были разработаны эффективные методы переноса поляризации с протонов на гетероядра со спином  $1/2$ , получены значительные усиления сигналов ЯМР для ядер  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  и  $^{31}P$ . Разработаны новые подходы для эффективного переноса поляризации между протонами, а также между протонами и гетероядрами, которые позволяют проводить эксперименты по SABRE непосредственно в сильном магнитном поле ЯМР спектрометра. Показано, что данные методы позволяют *непрерывно генерировать* спиновую гиперполяризацию на субстрате SABRE. Детально исследована релаксация комплексов SABRE и оценены релаксационные потери поляризации в экспериментах по SABRE. Исследована релаксация поляризации ядер  $^{15}N$ , обнаружен быстрый спад поляризации при проведении экспериментов в ультраслабых полях (в мю-боксе). Исследована спиновая динамика в экспериментах по индуцируемой параводородом поляризации ядер (ИППЯ), возникающей под действием света, исследован вклад нуль-квантовой когерентности в наблюдаемые сигналы ЯМР, развиты методы конверсии фото-ИППЯ в интегральную спиновую поляризацию. Была предложена новая ЯМР последовательность для селективной регистрации ИППЯ с подавлением сигналов от



равновесной спиновой поляризации. Наконец, впервые предложена теоретическая модель описания SABRE, которая учитывает как химическую кинетику, так и спиновую динамику и позволяет описать зависимость поляризации от магнитного поля, а также от концентрации субстрата, катализатора и параводорода.

Фактически, работа по проекту полностью изменила ситуацию в заявленной области исследований и сделала SABRE существенно более мощным и универсальным методом получения усилений ЯМР сигналов. Заявленные планы работ перевыполнены, равно как и план по публикациям. Таким образом, заложена основа для успешной работы по проекту в случае продолжения финансирования и дальнейшей успешной работы исполнителей проекта в области спиновой гиперполяризации.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01053.**

#### Публикации по проекту

- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, N. N. Lukzen, K. L. Ivanov, H.-M. Vieth. «Highly efficient polarization of spin-1/2 insensitive NMR nuclei by adiabatic passage through level anti-crossings», *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 3421-3426 (2014) DOI: 10.1021/jz501754j.
- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «High resolution NMR study of T1 magnetic relaxation dispersion. IV. Proton relaxation in free amino acids and Met-enkephalin pentapeptide», *J. Chem. Phys.*, 141, 155101 (2014) DOI: 10.1063/1.4897336.
- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «Spin mixing at level anti-crossings in the rotating frame makes high-field SABRE feasible», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 24672-24675 (2014) DOI: 10.1039/c4cp03765k.
- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «RF-SABRE: a way to continuous spin hyperpolarization at high magnetic fields», *J. Phys. Chem. B* 119, 13619-13629 (2015) DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03032.
- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H. Zimmermann, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «Transfer of SABRE-derived hyperpolarization to spin 1/2 heteronuclei», *RSC Adv.*, 5, 63615-63623 (2015) DOI: 10.1039/C5RA13808F.
- А. Н. Правдивцев, К. Л. Иванов, А. В. Юрковская, Х.-М. Фит, Р. З. Сагдеев. «Новая импульсная последовательность для селективной регистрации мультиплетной спиновой поляризации», *Докл. АН* 465, 54-57 (2015) DOI: 10.1134/S0012501615110044.
- A. N. Pravdivtsev, K. L. Ivanov, A. V. Yurkovskaya, P. A. Petrov, R. Kaptein, H.-H. Limbach, H.-M. Vieth. «Spin polarization transfer mechanisms of SABRE: A magnetic field dependent study», *J. Magn. Reson.*, 261, 73-82 (2015) DOI: 10.1016/j.jmr.2015.10.006.
- D. A. Barskiy, A. N. Pravdivtsev, K. L. Ivanov, K. V. Kovtunov, I. V. Koptuyug. «Simple analytical model for Signal Amplification by Reversible Exchange (SABRE) process», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 89-93 (2016) DOI: 10.1039/C5CP05134G.
- S. Knecht, A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, J.-B. Hövener, K. L. Ivanov. «Quantitative description of the SABRE process: rigorous consideration of spin dynamics and chemical exchange», *RSC Adv.*, 6, 24470-24477 (2016) DOI: 10.1039/C5RA28059A.
- A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, P. A. Petrov, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «Analysis of the SABRE (Signal Amplification By Reversible Exchange) effect at high magnetic fields», *Appl. Magn. Reson.*, 47, 711-725 (2016) DOI: 10.1007/s00723-016-0771-y.

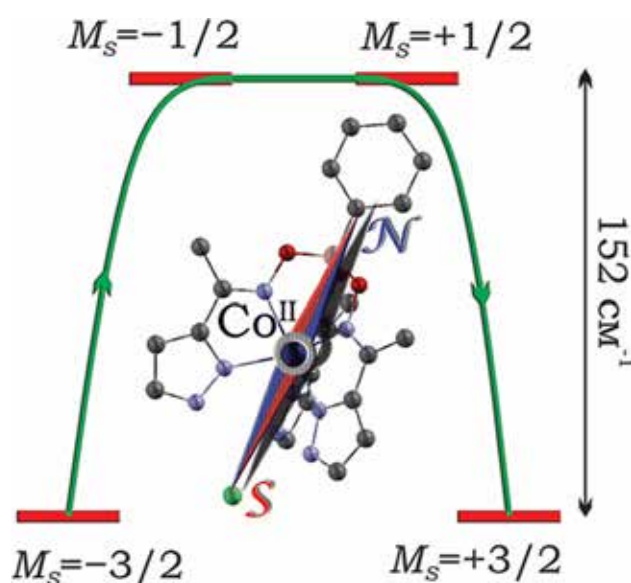
## Мономолекулярный магнетизм: связь гигантской магнитной анизотропии и координационно полиэдра

*Новиков В.В.*

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва, 119991; эл. почта: novikov84@gmail.com

Мономолекулярный магнетизм — явление, при котором индивидуальная молекула проявляет свойства постоянного магнита, то есть наблюдается медленная магнитная релаксация и магнитный гистерезис чисто молекулярной природы. Перспективы практического использования мономолекулярных магнитов (МММ) относятся к области хранения информации, квантовых вычислений и спинтроники. Чтобы соединение обладало МММ-свойствами, необходимо наличие у него значительной аксиальной магнитной анизотропии, обеспечивающей расщепление энергетических уровней системы в отсутствие магнитного поля. Указанное расщепление в нулевом поле ( $D$ ) приводит к появлению энергетического барьера между состояниями с противоположной ориентацией магнитного момента  $U = |D|S^2$  (или, в случае нечетного электронного спина  $S$ ,  $U = |D|(S^2 - 1/4)$ ). Из-за квадратичной зависимости  $U$  от  $S$  большинство ранних попыток увеличения энергетического барьера сводились к достижению максимального значения полного электронного спина  $S$ . Однако недавно было показано, что увеличение  $S^2$  сопровождается пропорциональным уменьшением магнитной анизотропии  $D$ , что вызвало значительный интерес к МММ на одном ионе металла. Несмотря на заведомо низкое значение полного электронного спина, в таких соединениях значительно проще добиться большой магнитной анизотропии, в том числе – при использовании принципов молекулярного дизайна.

Основная причина возникновения большой магнитной анизотропии – наличие значительного орбитального вклада в общий магнитный момент. Так, например, линейный комплекс двухкоординированного железа(I) с рекордным барьером перемагничивания среди МММ на основе ионов переходных металлов отличается очень большой орбитальной компонентой за счет орбитально-вырожденного основного состояния. При этом указанный комплекс вполне ожидаемо имеет крайне низкую химическую устойчивость и его сложно функционализировать.



Таких недостатков лишены клеточные комплексы (клатрохелаты), в которых, тем не менее, можно воспроизвести аналогичную электронную структуру основного состояния. Так, аксиально-симметричное окружение  $d^7$  иона возможно не только в линейных комплексах железа(I), но и в значительно более стабильных клатрохелатах кобальта(II). В этом случае вариация координационного полиэдра позволяет получить как комплексы, в которых орбитальный момент полностью или

частично заморожен кристаллическим полем лигандов, так и сильно анизотропные комплексы с орбитально-вырожденными состояниями.

В докладе будут рассмотрены принципы молекулярного дизайна МММ на одном ионе металла – кобальта(II), позволившие получить новый МММ с рекордным (среди комплексов кобальта) значением барьера перемагничивания ( $156 \text{ см}^{-1}$ ).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00724.**

Публикации по гранту:

[1] Belov A.S., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Negrutska V.V., Dubey I.Y., Mikhailova Z.A., Lebed E.G., Voloshin Y.Z., *Inorg. Chim. Acta*, 2014, 421, 300 (doi: 10.1016/j.ica.2014.06.016).

[2] Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Voloshin Y.Z., *Dalton Trans.*, 2014, 43, 17934 (doi: 10.1039/c4dt01557f).

[3] Novikov V.V., Pavlov A.A., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Savitsky A., Voloshin Y.Z., *J. Phys. Chem. Letts*, 2014, 5, 3799 (doi: 10.1021/jz502011z).

[4] Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R.E.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 9792 (doi: 10.1021/jacs.5b05739).

[5] Voloshin, Y.Z., Novikov, V.V., Nelyubina, Y.V., *RSC Adv.*, 2015, 5, 72621 (doi: 10.1039/c5ra10949c).

[6] Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Voloshin Y.Z., *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 5827 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00546).

[7] Zelinskii G.E., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 448, 7 (doi: 10.1016/j.ica.2016.04.006).

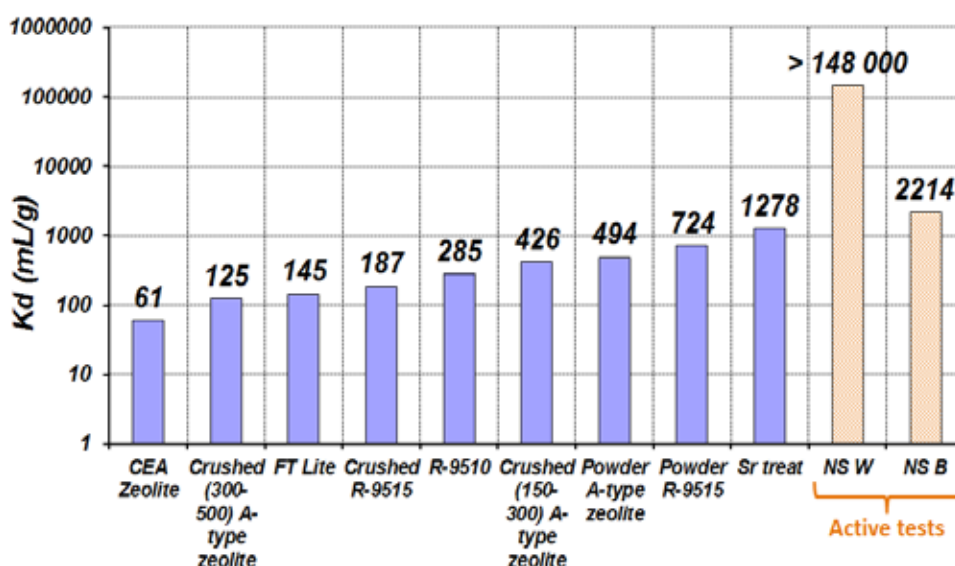
## Композитные сорбенты на основе резорцинформальдегидных смол

*Паламарчук М.С., Егорин А.М., Тутов М.В., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А.*

Институт химии, Дальневосточное отделение РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022; эл. почта: marina\_p@ich.dvo.ru

До недавнего времени применение резорцинформальдегидных смол (РФС) ограничивалось в основном производством связующих составов и различных конструктивных материалов. Однако в середине 1990-х годов РФС привлекли внимание исследователей, работающих в области прикладной радиохимии, т.к. было обнаружено, что РФС обладают высоким сродством к катионам цезия в условиях высоких рН и способностью к регенерации кислотами. В настоящее время РФС отводится ключевая роль в извлечении долгоживущих радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  из жидких радиоактивных отходов (ЖРО), в частности, кубовых остатков атомных электростанций (АЭС). Катиониты на основе РФС производятся промышленно, например, компаниями Boulder Scientific Co (США) и Microbeads (Норвегия). Однако основной недостаток коммерчески доступных РФС – низкая устойчивость в щелочных средах – существенно ограничивает их использование на объектах атомной энергетики.

В рамках настоящего проекта были проведены работы по оптимизации условий синтеза РФС с целью повышения их устойчивости в процессе эксплуатации. Разработаны методики синтеза резорцинформальдегидных смол с различными темплатирующими ионами (натрий, калий, рубидий), а также на основе третбутилзамещенного резорцина. Разработан способ формирования сорбционных центров в резорцинформальдегидных смолах с использованием эфиров кремния. Было исследовано влияние обменных катионов, условий отверждения и термообработки на сорбционно-селективные характеристики РФС в процессе извлечения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  из высокощелочных и высокосолёных растворов - имитатов ЖРО АЭС, морской воды. [1]. Тестирование полученных образцов РФС в циклах сорбции-регенерации показало их высокий сорбционный ресурс при многократном использовании, устойчивость к окислительной деструкции [2].



**Рис.1.** Результаты испытаний полученных материалов на радиохимическом заводе La Hague Reprocessing Plant (Франция) совместно с селективными сорбентами, выпускаемыми для извлечения стронция и цезия из морской воды. Для испытаний было предоставлено два образца: NSW – исходный высокодисперсный силикат бария, полученный методом золь-гель синтеза[3], NSB - композитный сорбент на основе РФС и высокодисперсного силиката бария.

Композитные сорбционно-реагентные материалы, полученные введением в РФС силикатов, титанатов и силикотитанатов бария, показали высокие селективно-сорбционные характеристики при совместном извлечении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды и имитатов РАО, хранящихся на АЭС Fukushima-1 (Япония). Высокая гидромеханическая прочность полученных материалов и кинетические характеристики, позволяющие проводить процесс очистки при высокой скорости потока в фильтрующих устройствах, сочетание селективности неорганических сорбентов по отношению к радионуклидам стронция и уникальных сорбционных свойств РФС по отношению к радионуклидам цезия дают возможность создавать новые технологические схемы переработки ЖРО сложного химического состава [4].

Проточные системы фильтров являются наиболее распространенными и удобными в практике обращения с ЖРО, но есть задачи, которые требуют иного технологического решения. Применение магнитных РФС, полученных введением высокодисперсного синтетического магнетита, легло в основу схемы глубокой дезактивации отработанных ионообменных смол [5].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00135.**

Публикации по гранту

- [1] Egorin A.M., Tutov M.V., Didenko N.A., Slobodyuk A. B., Marinin D. V., Avramenko V.A., J Radioanal. Nucl. Chem., 2015, 304, 281 (doi:10.1007/s10967-014-3758-x).
- [2] Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. J. Haz. Mat., 2017, 321, 326 (doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.005).
- [3] Папунов Е.К., Шичалин О.О., Модин Е.В., Майоров В.Ю., Портнягин А.С., Кобыляков С.Р., Голуб А.В., Медков М.А., Тананаев И.Г., Avramenko V.A. RSC Adv., 2016, 6, 34066 (doi:10.1039/c6ra04956g).
- [4] Egorin A. M., Sokolnitskaya T. A., Tutov M. V., Matveikin M. Y., Avramenko V. A. Dokl. Phys. Chem., 2015, 460, 10 (doi: 10.1134/S0012501615010030).
- [5] Palamarchuk M. S., Egorin A. M., Tutov M. V., Avramenko, V. A. Dokl. Chem., 2015, 465, 308 (doi:10.1134/S0012500815120071).

## Использование сокристалльной технологии для получения противотуберкулезных биодоступных лекарственных препаратов нового поколения

*Перлович Г.Л.*

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,  
ул. Академическая 1, г. Иваново, 153045;  
эл. почта: glp@isc-ras.ru

Одной из ключевых проблем при разработке новых лекарственных соединений является их плохая растворимость и мембранная проницаемость. Это приводит к тому, что препараты имеют низкую биодоступность, обладают побочными эффектами и показывают невысокую терапевтическую эффективность. Анализ баз данных лекарственных соединений, разрабатываемых в последние десятилетия, показал, что при высокой их избирательности к биологическим рецепторам они практически не растворимы в водных средах. Это обстоятельство является одной из основных причин, почему кандидаты не проходят биологические и клинические испытания и не попадают на рынок. Поэтому большое внимание сейчас уделяется решению проблемы плохой растворимости, путем создания растворимых форм на основе новых фармацевтических материалов. Наиболее перспективными системами, значительно улучшающими растворимость и биодоступность активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), а также снижающими побочные эффекты, являются смешанные кристаллы (сокристаллы) фармацевтического назначения. К основным преимуществам сокристалльных фармацевтических систем следует отнести следующие: увеличение растворимости на порядки по сравнению с нерастворимой компонентой; великолепные характеристики хранения (высокая термодинамическая стабильность); возможность значительно разнообразить/модифицировать кристаллические формы (т.е. расширение ассортимента торговой линейки); возможность целенаправленной корректировки фармакологических и физико-химических характеристик; улучшение клинических свойств.

Удельный вес разработок с применением инновационных фармацевтических систем в последнее время становится доминирующим. Например, мировой объем продаж лекарств в 2012 году, изготовленных по этим технологиям, оценивался в более чем 140 миллиардов US\$, в то время как рынок «новых молекул» (Drug Discovery) – в 40-56 миллиардов US\$. Следует отметить, что ускоренному развитию разработок в секторе новых фармацевтических систем отдают предпочтение многие развитые страны. Более того, эти технологии крайне актуальны для стран, обладающих недостаточным уровнем производства собственных лекарств, но стремящихся к ускоренному развитию в этой области. Именно к таким странам относится Россия, где в стоимостном объеме продаж отечественные препараты занимают не более 25 % рынка, в то время как в физическом исчислении (то есть в количестве проданных упаковок) – до 65 %. Фактически, отечественная фармацевтическая промышленность производит, в основном, устаревшие дешевые малоэффективные и небезопасные препараты. Потребность в эффективных и безопасных лекарствах удовлетворяется за счет импорта более дорогих лекарств. В связи с этим, основная научная проблема, на решение которой был направлен проект – это разработка научных основ создания растворимых и биодоступных лекарственных соединений с использованием многокомпонентных молекулярных кристаллов (инновационных фармацевтических систем) с применением уникальных скрининговых алгоритмов.

В рамках настоящего проекта были проведены как теоретические, так и экспериментальные работы. Одной из серьезных проблем использования сокристалльной технологии в фармацевтике является невысокая прогнозируемость получения многокомпонентных молекулярных кристаллов с наперед заданным составом. Связано это, прежде всего, с плохим пониманием механизмов и движущих сил образования данных систем. Нами был проведен цикл работ посвященных термодинамическим аспектам образования сокристаллов [1] и изучению движущих сил процессов растворения плохо растворимых лекарственных соединений [2,3]. Разработаны скрининговые алгоритмы, получены

сокристаллы, изучены их кристаллические структуры, исследованы процессы растворения (кинетика, высвобождение) и мембранная проницаемость для флоксацинов [4] и фармацевтических систем (drug-drug) [5,6]. Проведены работы по поиску эффективных алгоритмов/схем скрининга сокристаллов фармацевтического назначения [7], позволяющих существенно сократить затраты на поисковые этапы.

Существенное внимание в проекте было уделено изучению процессов растворения, сублимации, сольватации, распределения (в средах, моделирующих биологические мембраны) и мембранной проницаемости индивидуальных соединений с противотуберкулезной активностью [8-10]. Разработан подход, позволяющий определять лимитирующие стадии процесса растворения. Проведен анализ влияния структурной модификации молекулы на кристаллическую структуру молекулярных кристаллов, топологию сеток водородных связей, термодинамические характеристики кристалла.

На основе полученных результатов были посланы две заявки на получение патентов для сокристаллов дифлюнисала и изониозида с улучшенными свойствами растворимости. Подготовлена глава "Pharmaceutical multi-component crystals with antituberculous application" для книги "Aspects of Multi-Component Crystals: Synthesis, Concepts and Function" (de Gruyter).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00640.**

#### Публикации по гранту

- [1] Perlovich G.L. CrystEngComm, 2015, 17, 7019 (doi: 10.1039/c5ce00992h).
- [2] Perlovich G.L., Volkova T.V., Sharapova A.V., Kazachenko V.P., Strakhova N.N., Proshin A.N. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 9281 (doi: 10.1039/c6cp00379f).
- [3] Manin, A.N., Voronin, A.P., Shishkina, A.V., Vener, M.V., Churakov, A.V., Perlovich, G.L. J. Phys. Chem. B, 2015, 119(33), 10466 (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05082).
- [4] Surov A.O., Manin A.N., Voronin A.P., Drozd K.V., Simagina A.A., Churakov A.V., Perlovich G.L. Eur. J. Pharm. Sci., 2015, 77, 112 (doi: 10.1016/j.ejps.2015.06.004).
- [5] Surov A.O., Voronin A.P., Manin A.N., Manin N.G., Kuzmina L.G., Churakov A.V., Perlovich G.L. Mol. Pharmaceutics, 2014, 11(10), 3707 (doi: 10.1021/mp5004652).
- [6] Surov A.O., Simagina A.A., Manin N.G., Kuzmina L.G., Churakov A.V., Perlovich G.L. Fenamate Crystal Growth & Design, 2015, 15(7), 228 (doi: 10.1021/cg5012633).
- [7] Manin A.N., Voronin A.P., Drozd K.V., Manin N.G., Bauer-Brandl A., Perlovich G.L. Eur. J. Pharm. Sci., 2014, 65, 56 (doi: 10.1016/j.ejps.2014.09.003).
- [8] Blokhina S.V., Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Volkova T.V., Perlovich G.L. J. Chem. Thermodynamics, 2015, 91, 396 (doi: 10.1016/j.jct.2015.08.022).
- [9] Blokhina S.V., Sharapova A.V., Ol'khovich M.V., Volkova T.V., Perlovich G.L. Thermochimica Acta, 2015, 622, 97 (doi: 10.1016/j.tca.2015.10.009).
- [10] Volkova T.V., Blokhina S.V., Ryzhakov A.M., Sharapova A.V., Ol'khovich M.V., Perlovich G.L. J. Therm. Anal. Calorim., 2016, 123(1), 841 (doi: 10.1007/s10973-015-4969-2).

## Кальций-фосфатные ПЭО-покрытия для биомедицины

*Пузь А.В., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.*

Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022;  
эл. почта: smol\_shaman@mail.ru

В современной имплантологии задача разработки биорезорбируемых металлических имплантатов, а также способов формирования биопокрытий, улучшающих характеристики металлической основы имплантата и ускоряющих остеоинтеграцию, является важной и актуальной. Создание на поверхности имплантата биоактивных слоев, обладающих высокой совместимостью с костной тканью, целесообразно для лучшей адаптации организма к имплантату. В случае биорезорбируемых материалов на основе магниевых сплавов покрытие должно выполнять еще дополнительные функции регулирования скорости резорбции.

Среди известных электрохимических способов нанесения покрытий на поверхность металлических имплантатов наибольшим преимуществом обладает метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [1-3]. В процессе ПЭО происходит синтез на поверхности металла/сплава покрытий, в состав которых входят как элементы оксидируемого материала, так и компоненты электролита.

В рамках настоящего проекта, разработаны способы формирования кальций-фосфатного биоактивного антикоррозионного покрытия методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на магниевом сплаве МА8 (1,5 – 2,5 % масс. Mn; 0,15 – 0,35 % масс. Се; остальное – Mg) и биоактивного слоя на медицинском сплаве титана ВТ6 (3,5 5,3 % масс. V; 5,3 6,8 % масс. Al; остальное – Ti). Кальций-фосфатные покрытия были получены в биполярном режиме ПЭО в глицерофосфатсодержащих электролитах. Нанесение композиционного полимерсодержащего покрытия на магниевый имплантат позволило снизить интенсивность коррозии сплава (не ингибировав ее полностью), приблизив время растворения сплава ко времени образования костной ткани в необходимом для выздоровления объеме. Согласно данным электрохимических испытаний разработанный способ обработки поверхности Mg-сплавов снижает значения плотности тока коррозии на 3–4 порядка. В составе покрытия присутствует гидроксиапатит, т. е. покрытие является защитным, с одной стороны, и биологически активными — с другой [4-5].

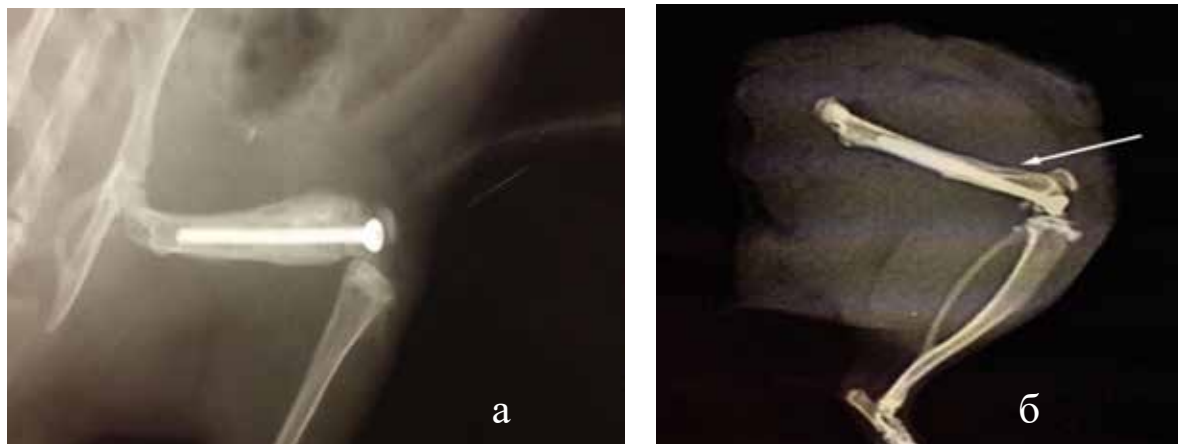
Для сплава титана проведена оценка остеогенерирующих свойств покрытия в условиях *in vivo* эксперимента. С этой целью были использованы 2 типа имплантатов (без покрытия и с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием): стандартные титановые винты сплава ВТ-6 (производитель НПО "Деост", Россия).

Животные были разделены на 2 группы: контрольную (имплантат без покрытия) и опытную (имплантат с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием). В данном исследовании моделировался закрытый перелом диафизарной части бедренной кости крысы. Фиксация отломков бедренной кости осуществлялась способом закрытого интрамедуллярного ретроградного остеосинтеза винтом с рассверливанием костно-мозгового канала. Животных выводили из эксперимента на 28-е и 42-е сутки после операции.

По результатам рентгенологических исследований у одного животного с титановым имплантатом без покрытия на 28-е сутки, прослеживается слабая периостальная реакция в зоне перелома, но сращение не выражено. У животных опытной группы, где использовали титановые имплантаты с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием на поверхности, у всех животных произошла полная консолидация перелома за четыре недели. Следует отметить, что уже через две недели крысы начали активно пользоваться лапой, в отличие от подопытных крыс с имплантатом без покрытия.

На 42-е сутки эксперимента у животных опытной группы, в которой были использованы имплантаты с покрытием, зафиксированы яркие рентгенологические признаки полной консолидации переломов – выраженная костная мозоль, отсутствие видимой линии перелома (рис. а).





**Рис. а** - Рентгенограмма животного опытной группы, в которой использовали титановые имплантаты с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием. Выраженная костная мозоль, линия, где проходил перелом не видна; **б** - Рентгенограмма животного из контрольной группы с винтом без покрытия. Костная мозоль не выражена, стрелкой указана линия излома (42-е сутки после операции)

В группе животных с имплантатом без покрытия в двух случаях костная мозоль не была столь выраженной, тем не менее консолидация сомнений не вызывала. У одной крысы прослеживалась отчетливая зона несращения по переднему контуру диафиза (рис. б). На макропрепарате данного животного видно, что место перелома по всей окружности заполнено рубцовой тканью, при удалении которой признаков костной мозоли не обнаружено, имел место классический несросшийся перелом бедренной кости.

В результате эксперимента на крысах линии Вистар установлено, что кальций-фосфатное покрытие, полученное методом ПЭО, оказывает положительное влияние на остеосинтез при лечении перелома. Гидроксиапатит, находящийся в составе биоактивного покрытия, выступает в роли инициатора роста (прекурсора) в процессе образования костной ткани, существенно сокращая период выздоровления.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009) и Правительства РФ (Федерального агентства научных организаций).

По теме гранта опубликовано 1 монография и 57 статей, в том числе:

- [1] Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биodeградация / отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014, 596.
- [2] Gnedkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetsky I.M. Surf. Coat. Technol., 2015, 283, 347, (doi:10.1016/j.surfcoat.2015.10.066).
- [3] Gnedkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedkov S.V., Corros. Sci., 2016, 102, 348, (doi:10.1016/j.corsci.2015.10.026).
- [4] Gnedkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Egorin V.S., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A., Opra D.P., Mater. Technol., 2016, 31, 203, (doi:10.1179/1753555715Y.0000000042).
- [5] Gnedkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A., Opra D.P., Corros. Rev., 2016. 34, 65, (doi:10.1515/correv-2015-0069).

**Деформационно-индуцированные низкотемпературные диффузионные превращения в дисперсионно-твердеющих сплавах на основе железа**

*Сагарадзе В.В., Козлов К.А., Шабашов В.А., Катаева Н.В., Кузнецов А.Р.*

Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН  
Екатеринбург, С.Ковалевской, 18, vsazaradze@imp.uran.ru

В настоящее время актуальной и научно значимой задачей является изучение аномальных диффузионных фазовых превращений при низких температурах, сопровождающих деформационное наноструктурирование сталей и сплавов в условиях генерации большого количества дислокаций и точечных дефектов, что сопоставимо с радиационным воздействием. В выполненных нами мессбауэровских и электронно-микроскопических исследованиях была показана возможность аномального деформационного растворения самых разнообразных дисперсных фаз (интерметаллидов, карбидов, нитридов, оксидов) при низких температурах [1-7]. В частности, было исследовано деформационно-индуцированное растворение интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  диаметром около 4 нм в матрице аустенитного сплава Fe-35.4 Ni- 9Al (ат. %) при криогенных температурах (до 77 К) в процессе сдвига под высоким давлением 8 ГПа, которое сменяется деформационно-индуцированным выделением интерметаллидов при повышении температуры деформации до 473-573 К. Измерение концентрации никеля  $C_{\text{Ni}}$  в Fe-Ni-Al матрице при растворении или выделении высоконикелевой  $\gamma'$  фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  осуществляли преимущественно мессбауэровским методом, который в данном случае дает существенно более точные результаты, чем электронная микроскопия или рентгенография. Мессбауэровские спектры получали в геометрии на пропускание резонансного излучения с энергией 14.4 кЭв от источника  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ . Для концентрационного анализа использовали ранее полученную зависимость среднего поля  $\langle H \rangle$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  (при 293 К) от содержания никеля:  $C(\text{Ni}) = 29,6 + 0,3 \exp(\langle H \rangle / 80)$  в Fe-Ni сплавах, содержащих 29.6 – 43.5 ат.% Ni. При изучении механизма деформационного растворения интерметаллидов типа  $\text{Ni}_3\text{Al}$  или  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в аустенитных сплавах Fe-36Ni-Ti(Al) неожиданной оказалась интенсификация этого процесса при криогенных температурах (77 К). Это было объяснено миграцией атомов Ni, Al или Ti из интерметаллидных частиц в матрицу вслед за пересекающими частицы дислокациями в том случае, если эти атомы перешли в междоузельные положения со снижением энергии активации миграции почти на порядок. Рассчитанные значения величины дрейфа атомов примеси показали, что деформационно-индуцированный переход атомов из частицы  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (например, Ni) в междоузельное положение в виде краудина (энергия миграции  $E \sim 0.1$  эВ) позволяет им двигаться диффузионным путем (на ощутимое расстояние  $\sim 1$  нм и больше) в поле напряжения дислокации даже при температуре 77 К. Диффузия гантельной пары ( $E \sim 0.2$  эВ) вслед за дислокацией возможна приблизительно при 173 К и выше, а диффузия по вакансионному механизму ( $E \sim 1$  эВ) может осуществляться только при сравнительно высоких температурах, приблизительно 723 К и выше. Таким образом, при объяснении низкотемпературной деформационно-индуцированной диффузии атомов замещения в исследованных сплавах на основе железа необходимо учитывать генерацию междоузельных атомов.

Полученные результаты по механизму деформационно-индуцированного растворения частиц позволили оптимизировать и упростить производство дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) жаропрочных реакторных сталей нового поколения. Обычно для производства ДУО-сталей вначале осуществляют деформационное растворение исходных достаточно крупных оксидов иттрия или титана в порошке реакторных сталей при обработке в шаровых мельницах, а затем механически легированный порошок подвергают высокотемпературному спеканию, в процессе которого происходит обратное выделение необходимых упрочняющих иттрий-титановых оксидов, но существенно меньших размеров (3-5 нм). Недостатком существующих в мире способов производства ДУО-сталей является чрезвычайно длительная (30 - 40 ч) первая стадия обработки – механическое легирование стального порошка. Длительность процесса механического легирования приводит к преждевременному износу и повреждению мельниц, загрязнению смеси продуктами износа, что

ухудшает качество ДУО-сталей. В новом подходе для получения ДУО-сталей в качестве носителей кислорода используются не стабильные оксиды иттрия с высокой энергией межатомной связи, а малоустойчивые при деформации оксиды железа или даже поверхностные окислы железа в виде тонкой пленки вокруг частиц порошка стали. Образование деформационно-индуцированного твердого раствора Fe-O подтверждено мессбауэровскими исследованиями. При обработке поверхностно окисленного порошка стали в мельнице не требуется затрат времени на многократное измельчение частиц оксидов, так как толщина оксидной пленки уже составляет единицы или десятки нанометров. Малая толщина оксидной пленки и большая площадь ее поверхности способствуют наиболее быстрому деформационному растворению этих оксидов. После ускоренного деформационно-индуцированного растворения малоустойчивых оксидов железа осуществляется компактирование и высокотемпературный отжиг (спекание) содержащих кислород механолегированных порошков стали с выделением упрочняющих вторичных наноксидов, например  $Y_2TiO_5$ .

Предложенные ДУО-стали, полученные по новой технологии, предполагается в дальнейшем использовать (совместно с ВНИИНМ имени А.А.Бочвара) в качестве радиационно-устойчивых оболочек тепловыделяющихся элементов в реакторах на быстрых нейтронах.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00908.**

Публикации по гранту

[1] Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V. Anomalous diffusion processes "dissolution-precipitation" of  $\gamma'$ -phase Ni<sub>3</sub>Al in Fe-Ni-Al alloy during low-temperature deformation // *Materials Letters*, 2016, 172, 207-210 (doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.078).

[2] Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Zavalishin V.A., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V., Pilyugin V.P. Deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni<sub>3</sub>Ti and Ni<sub>3</sub>Al in austenitic steels at cryogenic temperatures. // *Philosophical magazine*, 2016, 96, 1724-1742 (doi: 10.1080/14786435.2016.1162915).

[3] Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Козлов К.А., Катаева Н.В., Завалишин В.А., Афанасьев С.В., Заматовский А.Е., Литвинов А.В., Ляшков К.А. Интенсификация деформационно-индуцированных диффузионных процессов растворения интерметаллидов в сплавах на основе железа при криогенных температурах // *ФММ*, 2015, 116, 1056-1068 (doi: 10.7868/S0015323015080148).

[4] Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л., Шабашов В.А. Структурные превращения карбидной фазы в стали Гадфильда, инициированные фрикционным воздействием // *ФММ*, 2015, 116, 867-873 (doi: 10.7868/S0015323015080094).

[5] Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Литвинов А.В., Заматовский А.Е. Релаксация структуры Fe-Ni сплавов при индуцированном мегалластической деформацией механическом сплавлении // *ФММ*, 2015, 116, 918-927 (doi: 10.7868/S0015323015090156).

[6] Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е., Пилюгин В.П., Козлов К.А., Литвинов А.В., Катаева Н.В. Динамическое старение в сплаве Fe-Ni-Al при мегалластической деформации. Влияние температуры и скорости деформации // *ФММ*, 2016, 117, 833-844 (doi: 10.7868/S0015323016080143).

[7] Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л. Структурно-фазовые превращения в стали гадфильда при фрикционном нагружении в среде жидкого азота // *ФММ*, 2016, 117, 856-861 (doi: 10.7868/S0015323016080064).

## Нанокристаллический оксид палладия - перспективный материал для детектирования токсичных газов в атмосферном воздухе

*Самойлов А.М.<sup>1</sup>, Иевлев В.М.<sup>2</sup>, Рябцев С.В.<sup>1</sup>, Солдатенко С.А.<sup>3</sup>, Шапошник А.В.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>ФБГОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, г. Воронеж, 394018; эл. почта: samoylov@chem.vsu.ru

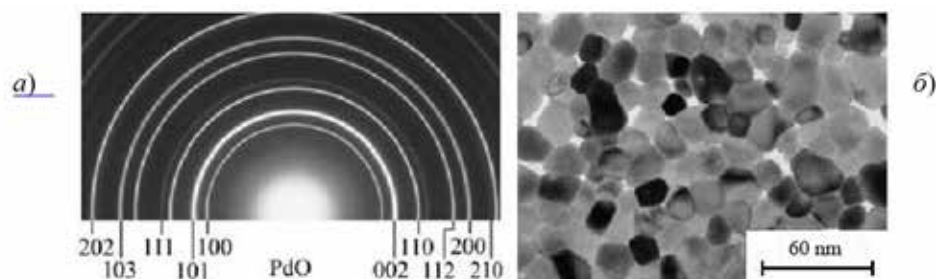
<sup>2</sup>ФБГОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Ленинские горы, д. 1, стр. 3, г. Москва, 119991, ГСП-1

<sup>3</sup>ФБГОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Московский пр-т. 14, г. Воронеж, 394026

<sup>4</sup>ФБГОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет», ул. Мичурина, 1, г. Воронеж, 394087

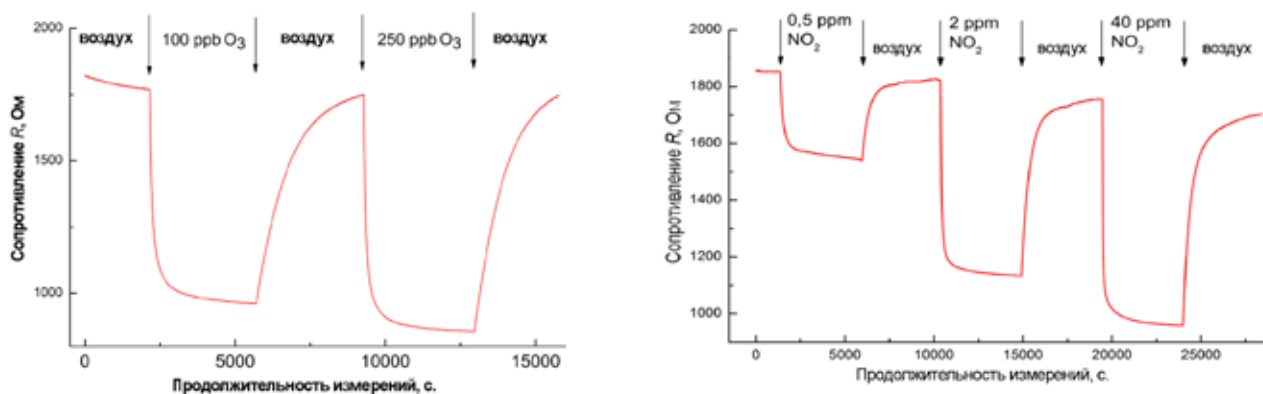
Загрязнение атмосферы является одной из острейших проблем современности. Концентрация в воздухе ядовитых веществ («criteria» air pollutants), имеющих антропогенное происхождение (тропосферный озон, оксиды азота, сернистый газ, угарный газ, свинец), неуклонно увеличивается на протяжении последних 25 лет. Особенно опасно накопление в атмосфере сильнейших окислителей – диоксида азота  $\text{NO}_2$  и озона  $\text{O}_3$ , которые не только поражают дыхательную систему человека и животных, но и вызывают гибель растений. Озон и диоксид азота связаны между собой циклом фотохимических превращений, при участии в котором летучих углеводородов образуется целый спектр еще более ядовитых производных. В современных условиях, когда главным источником энергии в промышленности и транспорте является сжигание углеводородов, не предвидится естественного снижения уровня загрязнения атмосферы этими токсичными газами. В связи с этим актуальной задачей является создание приборов, способных надежно и эффективно определять концентрацию  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  в воздухе, в том числе и в интервале значений предельно допустимых концентраций (ПДК). Ученые США, стран ЕС и Китая интенсивно изучают возможность использования различных материалов для создания химических сенсоров, способных детектировать ядовитые газы с окислительными свойствами.

В рамках настоящего проекта, практической целью которого является оптимизация газочувствительных свойств полупроводниковых оксидов металлов различной морфологии [1, 2], впервые предложен оксид палладия (Рис. 1) в качестве нового перспективного материала для создания сенсоров, способных определять концентрацию токсичных газов-окислителей в атмосферном воздухе [3, 4]. Основания к выбору  $\text{PdO}$  следующие: использование  $\text{Pd}$  и его оксида в качестве каталитических примесей, улучшающих функциональные характеристики сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  [5, 6], высокая химическая стабильность  $\text{SnO}_2$ , что делает его малоэффективным при детектировании газов с окислительными свойствами [7]. В рамках данного проекта реализуется синтез тонких пленок и нанокристаллических порошков  $\text{PdO}$ ,



**Рис. 1.** Электронограмма (а) и светлопольное ПЭМ-изображение (б) поверхности пленки оксида палладия, полученного оксидированием в атмосфере кислорода при  $T = 600$  °С.

исследуется их фазовый состав, субструктура, электрические и оптические свойств, а также чувствительность к  $O_3$  и  $NO_2$  в атмосферном воздухе при температуре 150 - 300 ° С. К настоящему времени методами РФА, РЭМ, ПЭМ, ДБЭ, АСМ установлено, что однофазные поликристаллические пленки PdO толщиной от 5 до 40 нм на подложках Si (100) и поли- $Al_2O_3$  характеризуются  $p$ -типом проводимости и шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g \sim 2,2 - 2,3$  эВ [8]. Созданы тестовые сенсоры на основе тонких пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде при  $T = 600$  ° С. Из результатов испытаний сенсоров следует (Рис. 2), что величина, характер и кинетика изменения резистивного отклика, а также воспроизводимость сигнала при определении малых концентраций  $O_3$  и  $NO_2$  в атмосферном воздухе характеризуют тонкие пленки PdO как высокоэффективный сенсорный материал в сравнении с другими веществами, используемыми для детектирования газов с окислительными свойствами [3]. Актуально продолжение и углубление исследований, направленных на разработку высокотехнологичных методов синтеза нанокристаллических материалов на основе оксида палладия, установление механизма физико-химических процессов взаимодействия газ-окислителей с поверхностью PdO с целью создания приборов, способных надежно и эффективно определять концентрации токсичных веществ в интервалах значений, сопоставимых с ПДК.



**Рис. 2.** Временная зависимость изменения сопротивления сенсора на основе пленки PdO для различных концентраций  $O_3$  (а) и  $NO_2$  (б) в воздухе при  $T = 175$  ° С.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-13-01470.

Публикации по гранту

- [1] Shaposhnik A., Ryabtsev S., Shao F., Hernandez-Ramirez F., Morante J., Zviagin A., Sizask E., Shaposhnik D., Procedia Engineering, 2014, 87, 951 (doi:10.1016/j.proeng.2014.11.314).
- [2] Samoilov A.M., Belenko S.V., Sharov M.K. et al., Russ. Journ. Gen. Chem., 2015, 85, 2242 (doi: 10.1134/S1070363215100059)
- [3] Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Кушев С.Б., Иевлев В.М. Доклады Академии Наук. Физическая химия, 2016, № 5, в печати.
- [4] Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Kushev S.B., Sinelnikov A.A., Procedia Engineering, 2016, 89, в печати.
- [5] Иевлев В.М., Кушев С.Б., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Рябцев С.В., Босых М.А., Самойлов А.М., Неорган. материалы, 2016, 52, 757 (doi: 10.7868/S0002337X1607006X).
- [6] Marikutsa A.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M., Inorganic Materials, 2016, 52, в печати.
- [7] Marikutsa A.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M., Inorganic Materials, 2015, 51, 1329 (doi: 10.1134/S002016851513004X).
- [8] Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kushev S.B., Soldatenko S.A., Thin Solid Films, 2016-2017, в печати

## STED-Нанолитография с использованием фотостимулированной полимеризации для создания 3D плазмонных метаматериалов

*Чубич Д.А., Колымагин Д.А., Тайдаков И.В., Витухновский А.Г.*

Московский Физико-Технический Институт, Институтский переулок 9, г. Долгопрудный, 141700;  
Физический институт им. Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, г. Москва 119991; эл. почта: chubich.conference@gmail.com

Трехмерные плазмонные метаматериалы являются крайне востребованными в XXI веке для нанофотоники [1] и интегральной оптики. В частности 3D метаматериалы можно применять для управления испусканием света в органических [2] и гибридных светоизлучающих диодах [3], созданных с помощью аддитивных технологий в рамках выполнения данного проекта. В этой связи нужны новые методы создания 3D металлических структур с размерами элементов намного меньше длины волны видимого света. В нашей работе предложен новый метод создания плазмонных метаматериалов за счет фотостимулированной полимеризации и последующей металлизации трехмерной маски, созданной методом STED-наноитографии.

STED-метод (STimulated Emission Depletion, гашение за счет вынужденного излучения) широко применяется в наши дни для преодоления дифракционного предела оптического разрешения в люминесцентной микроскопии и прежде всего для визуализации биологических объектов. Благодаря достигнутому разрешению в единицы нанометров при использовании излучения с длиной волны из видимого диапазона, соответствующая методика получила название наноскопии (nanoscopy, STED-microscopy).

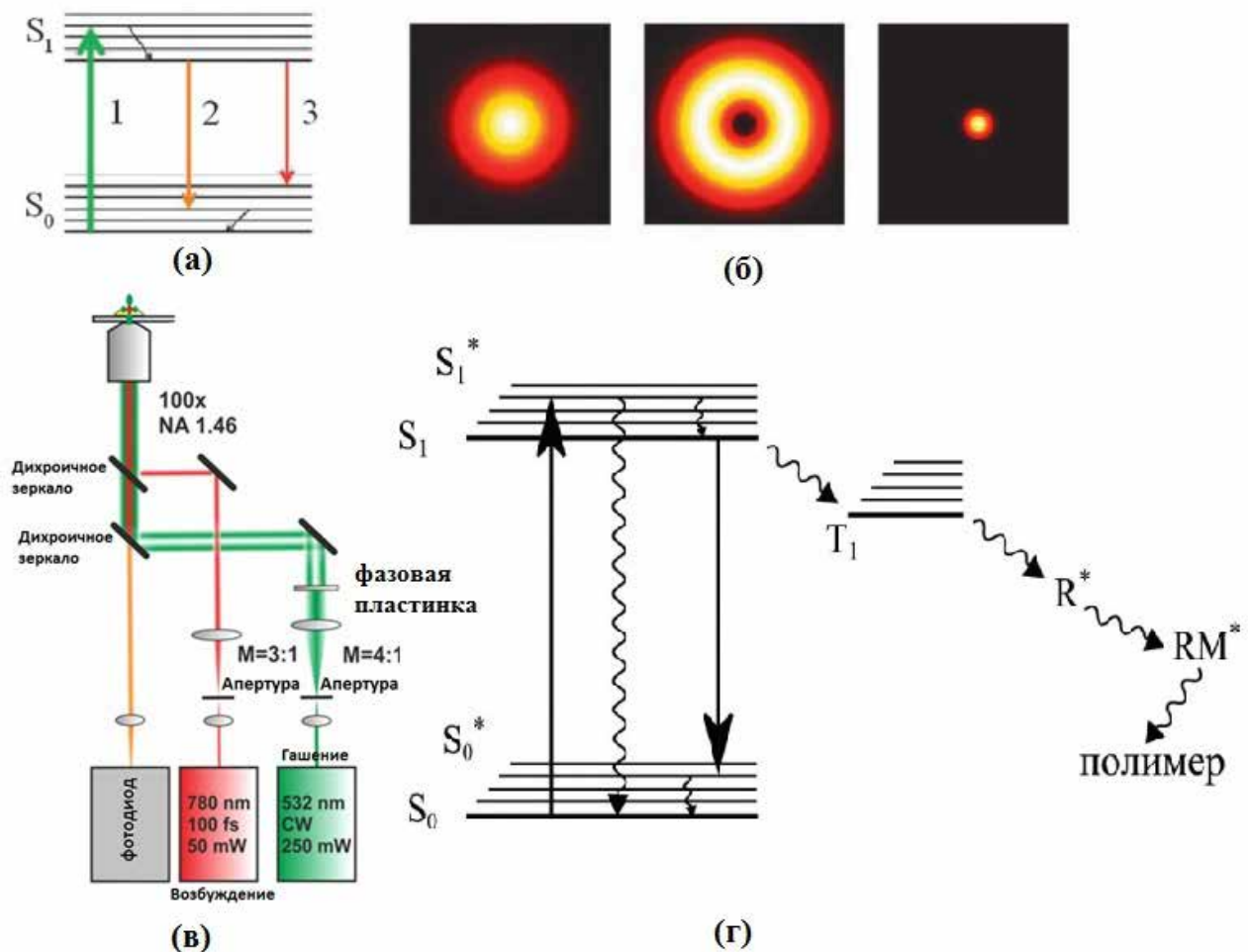
За изобретение STED-микроскопии Штефан Хелл (S. Hell) был удостоен Нобелевской премии по химии в 2014 году.

Суть STED-метода (Рис. 1) заключается в том, что кроме лазера возбуждения люминесценции используется второй лазер гашения с тороидальным профилем излучения (мода Лаггера–Гаусса) и большей длиной волны для стимулирования излучательных переходов в веществе по краям фокусного пятна. Таким образом, на краях пятна происходит обеднение населенности возбужденного уровня за счет вынужденного излучения, а значит, использование гасящего излучения позволяет существенно уменьшить размер возбужденной области образца. Молекулы фотоинициатора для STED-наноитографии подобраны таким образом, что для них вероятным является переход из возбужденного состояния в триплетное. В этом состоянии молекула фотоинициатора диссоциирует с образованием свободного радикала, который запускает реакцию полимеризации мономера (Рис. 1г). На Рис. 1в представлена оптическая схема созданной установки для STED-наноитографии, позволяющей осуществлять фотостимулированную полимеризацию в ограниченной области [4].

Разработана физическая модель процесса фотополимеризации мономера РЕТТА (pentaerythritol tetraacrylate) в присутствии фотоинициатора DETC (7-diethylamino-3-thenoylcoumarin). Подобран оптимальный состав резиста (0.25 wt% DETC) для фотополимеризации. В качестве альтернативного фотоинициатора использовался также ИТХ (изопропил-тиоксантон). Показано, что по методу STED гашение фотополимеризации происходит только в случае DETC, в то время, как для ИТХ обеднение возбужденного состояния происходит за счет поглощения на более высокие возбужденные уровни.

Для создания плазмонных металлических структур применяется метод электрохимического осаждения металла с использованием 3D полимерной маски, созданной за счет фотополимеризации мономера РЕТТА на предыдущем этапе.

На настоящий момент проведено исследование применения STED-наноитографии для непосредственного фотовосстановления металла при облучении фоторезиста, содержащего соль серебра. При этом в фоторезисте, содержащем одновременно и мономер и соль серебра, происходят конкурирующие процессы фотополимеризации и фотовосстановления серебра.



**Рис. 1.** (а) Схема STED-метода (1-поглощение, 2-спонтанное испускание, 3-гашение за счет вынужденного излучения); (б) профиль возбуждения, гашения и маленькая область, в которой молекулы красителя находятся в возбужденном состоянии; (в) оптическая схема установки для STED-нанолитографии; (г) схема гашения фотостимулированной полимеризации

Продемонстрирована возможность успешного применения STED-нанолитографии для управления процессом фотополимеризации и фотовосстановления серебра.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-19-00205.

Публикации по гранту

- [1] Елисеев С.П., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Курочкин Н.С., Сычев В.В., Марченко А.А. Письма в ЖЭТФ, 2016, 103, 88 (doi: 10.7868/S0370274X16020028)
- [2] Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Sokolova E.Yu, Vaschenko A.A., Lepnev L.S., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Ya.V., Hoffmann M., Mühl S., Kuzmina N.P. Organic Electronics 2016, 28, 319 (doi: 10.1016/j.orgel.2015.11.006)
- [3] Vitukhnovsky A.G. EPJ Web of Conferences, 2015, 103, 01012 (doi: 10.1051/epjconf/201510301012)
- [4] Елисеев С.П., Корольков А.Е., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Сычев В.В., Российские нанотехнологии, 2016, 11, 62 (doi: 10.1134/S1995078016020038)

## Водорастворимые производные фуллеренов как основа для создания эффективных противовирусных средств

*Трошин П.А.,<sup>1,2</sup> Хакина Е.А.,<sup>2</sup> Краевая О. А.,<sup>2</sup> Воронов И. И.,<sup>2</sup>  
Жиленков А. В.,<sup>2</sup> Куц А.А., Бальцарини Дж,<sup>4</sup> Перегудов А.С.<sup>5</sup>*

(1) Сколковский институт науки и технологий, улица Нобеля, д. 3, Москва 143026, Россия

(2) Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект ак. Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия, troshin@icp.ac.ru

(3) Институт вирусологии им. Д.И. Ивановского Российской академии медицинских наук, Москва, Россия

(4) Rega Institute for Medical Research, Minderbroedersstraat 10, B-3000, Leuven, Belgium

(5) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, В-334, Москва, 119991, Россия

В данном докладе мы представим обзор результатов наших исследований водорастворимых производных фуллеренов как перспективных препаратов противовирусного действия. Были разработаны эффективные методы химической трансформации хлорфуллеренов  $C_{60}Cl_6$ ,  $C_{70}Cl_8$  и  $C_{70}Cl_{10}$  в полифункциональные производные фуллеренов, в том числе растворимые в воде. Использование реакций арилирования указанных галогенидов по Фриделю-Крафтсу позволило получить большой набор производных  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , несущих на фуллереновом каркасе присоединенные фрагменты арилалкилкарбоновых и арилоксиалкилкарбоновых кислот. Обнаружены необычные реакции и получены новые классы водорастворимых производных фуллеренов при взаимодействии галогенфуллеренов с аминами, аминокислотами, тиолами, тиокислотами, триалкилфосфитами и спиртами.

В докладе будут обсуждаться биологические свойства полученных водорастворимых производных фуллеренов, в частности их цитотоксичность и острая токсичность. Особое внимание будет уделено противовирусным свойствам соединений. В последние два десятилетия анти-ВИЧ активность производных фуллеренов связывают с ингибированием ВИЧ-1 протеазы. Полученные нами производные фуллеренов эффективно связываются с гликопротеидом gp120, что объясняет их высокую анти-ВИЧ активность. Мы также покажем на большей серии примеров, что фуллереновый каркас, взаимодействующий с активным центром ВИЧ-1 протеазы, не оказывает заметного влияния на жизнеспособность вируса в клеточной культуре.

В заключении, будут представлены отдельные водорастворимые производные фуллеренов, способные к ингибированию активности более чем 10 различных вирусов. В частности, некоторые соединения на 1-2 порядка превосходят клинический препарат Тамифлю (осельтамивир карбоксилат) по эффективности своего действия на вирусы гриппа. В целом, полученные результаты указывают на значительный потенциал применения водорастворимых производных фуллеренов в создании новых высокоэффективных противовирусных средств.

**Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-00102)**

Публикации по гранту

[1] Khakina E.A., Troshin P.A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 1215 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.01.066)

[2] Ershova E.S., Sergeeva V.A. et al., *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2016, 805, 46 (doi: 10.1016/j.mrgentox.2016.05.004)

[3] Khakina E. A., Troshin P. A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2016 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.08.080)

[4] Avilova I. A., Troshin P. A., Volkov V. I. *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 146 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.03.022)



## Керамические имплантаты с заданной геометрией порового пространства на основе резорбируемых фосфатов кальция

*Сафронова Т.В., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Путляев В.И., Кнотько А.В.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Ленинские горы 1, г. Москва, 119991; эл. почта: t3470641@yandex.ru

Одним из направлений медицинского неорганического материаловедения является создание новых биосовместимых и биоактивных керамических материалов для костных имплантатов. Важнейшими характеристиками разрабатываемых имплантатов, помимо естественного требования биосовместимости, являются 1) способность к резорбции, которая коррелирует с растворимостью материалов в слабокислых и нейтральных средах, 2) остеокондуктивность (или остеопроводимость) – способность материала обеспечивать проходимость биологических потоков, прораствание в имплантат кровеносных сосудов (васкуляризация), адгезию и связывание остеогенных клеток. Эти характеристики коррелируют с физической проницаемостью пористого тела. Создание оптимальной архитектуры в виде твердого тела с регулярными, связанными между собой макропорами и ее точное воспроизведение в керамике заданного состава - актуальная задача, которая может быть решена только с использованием современных методов быстрого прототипирования.

Повышение скорости и уровня резорбции, создание более дружественной к развивающейся костной ткани среды может быть достигнуто снижением соотношения Ca/P ниже значений 1,5 при сохранении уровня pH окружающей имплантат среды близком к нейтральному. Дальнейшее повышение предела и скорости резорбируемости связано с уменьшением отношения Ca/P, т.е. в переходе к материалам, включающим фазы фосфатов кальция с конденсированными фосфатными ионами, а именно пиро- и полифосфатам кальция.

Для повышения качества стереолитографической печати (одного из методов быстрого прототипирования) необходимо снижение латерального рассеяния света, которое достигается, в частности, введением красителя в состав суспензии неорганического белого порошка в смеси мономеров. В рамках данного проекта повышение качества печати достигается при использовании окрашенных порошков фосфатов кальция. Изменение цвета порошков фосфатов кальция было обусловлено намеренным введением углерода или окрашенных продуктов деструкции органических компонентов в состав порошка. Синтетические порошки фосфатов кальция с заданным соотношением Ca/P приобретают окраску после термообработки в интервале 500-800°C благодаря присутствию сопутствующих продуктов реакции синтеза, если в качестве солей кальция использовать соли карбоновых кислот. Для синтеза порошков были использованы формиат, ацетат, пропионат, цитрат, лактат и малат кальция [1-5]. Варьирование условий синтеза и термообработки позволяет получать окрашенные порошки (рис.1).

Присутствие углерода обеспечивает заметное снижение латерального рассеивания света, что повышает разрешение стереолитографической печати (рис. 2), без влияния на заданный фазовый состав материала ажурной керамической конструкции имплантата.



**Рис. 1.** Внешний вид порошков фосфатов кальция с соотношением  $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1$ , синтезированных из ацетата кальция и гидрофосфата аммония, после термической обработки в интервале температур от 500 до 900°C.



**Рис. 2.** Примеры двумерных образцов, полученных полимеризацией при облучении через маску (а) ненаполненной смеси мономеров (б); суспензии, содержащей смесь мономеров и 40 об.% белого порошка фосфатов кальция (900°С) (в); суспензии, содержащей смесь мономеров и 40 об.% окрашенного порошка фосфатов кальция (700°С) (г).

Стереолитографическая печать из суспензий [6] окрашенных порошков фосфатов кальция в смеси мономеров, обладающих способностью к полимеризации при воздействии УФ излучения, позволяет получать ажурные керамические конструкции с особенной геометрией порового пространства (рис.3). Формирование заданного фазового состава обеспечивается установленными условиями синтеза и режимом высокотемпературного обжига.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-19-00103.

Публикации по гранту

[1] Safronova T.V., Kazakova G.K., Evdokimov P.V., Shatalova T.B., Knotko A.V., Korotkova A.V., Putlyaev V.I., *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, 7, № 4, 635 (doi: 10.1134/S2075113316040316).

[2] Safronova T.V., Knot'ko A.V., Shatalova T.B., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., Kostin M.S., *Glass and Ceramics*, 2016, 73, 25 (doi: 10.1007/s10717-016-9819-6).

[3] Safronova T.V., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Knotko A.V., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, 7, № 7 (doi: 10.1134/S2075113316040XXX).

[4] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Владимиров С.А., Зуев Д.М., Черкасова Г.С., Синтез кальций-фосфатного порошка из формиата кальция и гидрофосфата аммония, *Стекло и керамика*, 2016, в печати.

[5] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Казакова Г.К., Мухин Е.А., Тихонов А.А., Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии, *Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»*, 2015, (<http://istina.msu.ru/publications/article/11119618/>).

[6] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Порошковые системы, предназначенные для формования биосовместимых керамических материалов для регенеративной медицины, 2015, *Сборник тезисов докладов. Программа совещания «Биоматериалы в медицине»*, Москва, 11 декабря 2015 г. (<http://istina.msu.ru/publications/article/12393181/>).



**Рис. 3.** Макропористый материал до обжига, представляющий собой композит «полимер/окрашенный порошок фосфата кальция» (слева) и керамический материал после обжига (справа). Длина ребра образца до обжига – 11,6 мм, после обжига – 6,1 мм.

## Создание и применение функциональных гибридных наноматериалов на основе металл-органических каркасов (MOF)

*Исаева В.И., Кустов Л.М.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: sharf@ioc.ac.ru

В настоящее время интенсивно изучается новый тип гибридных нанопористых координационных полимеров – металл-органические каркасы (MOFs), образованные катионами металла/оксидными кластерами металла и органическими линкерами. Эти структуры зарекомендовали себя как перспективные системы, которые могут найти применение в катализе, хранении/разделении газов, доставке лекарств, а также в качестве сенсорных устройств. Следующий этап развития исследований, относящихся к металл-органическим каркасам, связан с использованием MOF в качестве компонентов функциональных гибридных наноматериалов. Создание материалов этого типа позволяет сочетать уникальные свойства MOF (чрезвычайно высокая удельная поверхность и пористость, низкая кристаллическая плотность, химический состав каркаса, варьируемый в широком диапазоне) с «полезными» свойствами неорганических носителей. Например, путем приготовления поликристаллического покрытия на основе MOF поверхности пористых субстратов могут быть созданы мембранные материалы с нанесенным селективным слоем. Мембраны со смешанной матрицей (Mixed Matrix Membranes, MMM) в виде наночастиц MOF, распределенных в объеме полимеров, представляют собой иной тип гибридных наноматериалов. Следующим примером использования MOF в качестве платформы для создания функциональных материалов является получение гибридов с иерархической системой пор, полученных путем соединения кристаллитов металл-органического каркаса и мезопористых силикатов типа MCM в одной системе. Помимо интересных текстурных свойств такие материалы отличаются повышенной механической прочностью по сравнению с MOF-структурами.

Полученные с применением указанных подходов гибридные наноматериалы были использованы для селективной адсорбции и разделения представительного набора газов.

Создание рассматриваемых функциональных материалов позволяет наиболее полно реализовать потенциал MOF в качестве адсорбентов, что недостижимо для металл-органических каркасов в виде порошков.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.**

### Публикации по гранту

- [1] Isaeva V.I., Barkova, M.I., Kustov L.M., Syrtsova D.A., Efimova E.A., Teplyakov V.V. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 7469 (doi: 10.1039/c5ta01178g).
- [2] Isaeva V., Kustov L., *Topic in Catalysis*, 2016, 59, 1196 (doi 10.1007/s11244-016-0640-9).
- [3] Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Александров Е.В., Кустов Л.М., *Известия АН, Сер. Хим.*, 2015, № 5, 1039.
- [4] Isaeva V. I., Eliseev O.L., Kazantsev R.V., Chernyshev V.V., Davydov P.E., Saifutdinov B.R., Lapidus A.L., Kustov L.M., *Dalton Transactions*, 2016, 45, 12006 (doi: 10.1039/C6DT01394E).

## Формирование наноразмерных катализаторов из цеолитов типа MFI методом ультразвуковой обработки в дисперсных средах

*Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н.*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект 29, Москва, 119991;  
эл. почта: nvk@ips.ac.ru; nnejova@mail.ru

В последние годы для процессов на основе синтез-газа (таких как процесс Фишера-Тропша, синтеза метанола и диметилового эфира, синтеза высших спиртов) как наиболее перспективную рассматривают технологию с использованием трехфазной системы (slurry-реактор) [1, 2]. В данной технологии непрерывность процесса (характерная для газофазного катализа) сочетается с отводом тепла от зерна катализатора жидкой средой (что типично для каталитических жидкофазных процессов). Катализатор поддерживается в состоянии тонкодисперсной суспензии и по своим параметрам и реакционным показателям приближается к гомогенным системам (наиболее активным из известных каталитических контактов). Данная технология позволяет повысить производительность и рентабельность известных процессов, и избежать большей части их недостатков (исключить многостадийность, высокий тепловой эффект, дезактивацию катализаторов).

В рамках настоящего проекта данная инновационная технология впервые применена для синтеза олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) [3]. В проекте синтез олефинов рассматривается как ключевая стадия перспективного процесса глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков в ценные продукты (через синтез-газ, метанол, ДМЭ) [3, 4]. Реализация данного прогрессивного процесса предусматривает создание каталитических систем нового поколения и разработку новых принципов проведения химических реакций.

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН впервые осуществлен синтез низших олефинов из диметилового эфира в неполярных высококипящих жидкостях в условиях трехфазного катализа (в slurry-реакторе) с использованием микро- и наноразмерных цеолитсодержащих катализаторов (с размером частиц от 1-2 мкм до 100-200 нм). Для этих условий разработана методология приготовления наноразмерных каталитических суспензий [3].

Методом ультразвуковой обработки из цеолитов типа MFI (разных торговых марок, с различными физико-химическими характеристиками) в дисперсных средах сформированы наноразмерные гетерогенные катализаторы для конверсии ДМЭ в углеводороды. Наиболее мелкие наночастицы (размером ~ 40 нм) получены при двухступенчатом ультразвуковом воздействии на цеолиты, реализуемом через первичную ультразвуковую обработку образцов в водной среде с последующим выделением твердых частиц из водной суспензии и их ультразвуковым диспергированием в углеводородном масле.

Установлено активирующее воздействие ультразвука на цеолиты. Отмечен почти двукратный рост конверсии ДМЭ на наночастицах MFI.

Спектральными методами показано, что ультразвук по-разному влияет на адсорбционные и кислотные характеристики цеолитов MFI разных торговых марок, усиливая различия в их каталитических свойствах.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00104.**

Публикации по гранту

[1] Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., *Petroleum Chemistry*, 2016, 56 (2), 77 (doi: 10.1134/S0965544116020079).

[2] Khadzhiev S.N., Ezhova N.N., Yashina O.V., *Petroleum Chemistry*, 2017, в печати.

[3] Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Yashina O.V., *Нефтехимия*, 2016, 56 (6), 1 (doi: 10.7868/S0028242116060113).

[4] Коннов С.В., Павлов В.С., Иванова И.И., Хаджиев С.Н., *Наногетерогенный катализ*, 2016, 1 (2), 1 (doi: 10.1134/S2414215816020076).

## Каталитическая функционализация легких алканов в мягких условиях в присутствии катализаторов гидроксидной природы. Биомиметический подход

*Таран О.П.<sup>а,б</sup>, Яшник С.А.<sup>а</sup>, Болтенков В.В.<sup>а</sup>, Пархомчук Е.В.<sup>а,в</sup>, Зильберберг И.Л.<sup>а,в</sup>, Пармон В.Н.<sup>а,в</sup>*

<sup>а</sup>Институт катализа СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090

<sup>б</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса 20, Новосибирск,

<sup>в</sup>Новосибирский государственный университет, Пирогова 2, Новосибирск, 630090

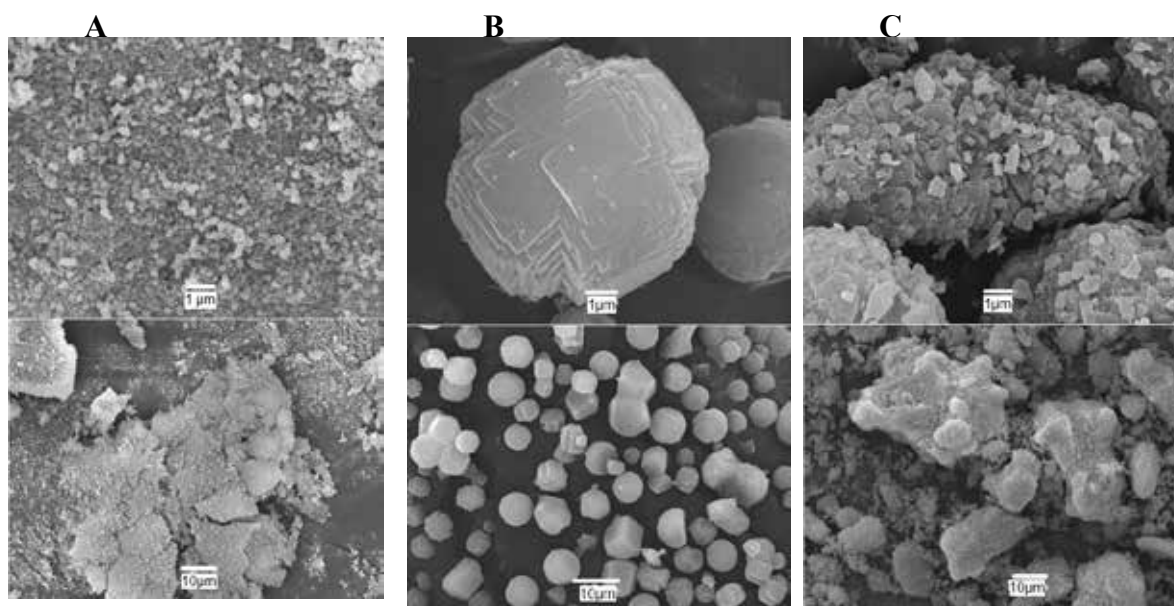
эл. почта: oханар@catalysis.ru

Огромные запасы метана на планете, и возможность его постоянного воспроизводства в результате глобального кругооборота углерода в природе (~ 109 тонн в год) делают метан весьма привлекательным сырьем для решения энергетических, сырьевых и экологических проблем человечества. Однако молекула  $\text{CH}_4$  является исключительно инертной (энергия диссоциации связи С-Н 105 ккал•моль<sup>-1</sup>). Эти факторы делают проблему химической активации метана с целью рационального использования этого ценного сырья одной из важнейших фундаментальных проблем химии. В то же время до сих пор отсутствуют высокоэффективные химические процессы контролируемого прямого селективного каталитического окисления метана и иных углеводородов в кислородсодержащие соединения. Существующие процессы получения оксигенатов через промежуточное получение синтез-газа, с последующими синтезами метанола по Фишеру-Тропшу и др. являются, в большинстве случаев высокотемпературными, многостадийными и недостаточно селективными. Разработка биомиметических промышленных катализаторов селективного окисления достаточно инертных углеводородов (метана, этана, и др.) позволило бы существенно увеличить использование природного (метан) и попутного газа (C2-C4 углеводороды) как дешевого источника сырья для получения разнообразных химических продуктов в мягких условиях.

Данный проект направлен на развитие биомиметических подходов к синтезу и исследованию простых искусственно синтезируемых систем (оксо-гидрокосоединения переходных металлов (Fe, Cu) адсорбированные на цеолитоподобных структурах), моделирующих функции ферментов класса монооксигеназ и обеспечивающих селективное низкотемпературное окисление легких углеводородов в водной среде.

В рамках настоящего проекта разработаны методы синтеза Fe- и Cu-содержащих цеолитов, различающиеся по своей топологии: наноразмерный, микроразмерный и коммерческий массивный, предложен метод активации каталитически активных центров раствором щавелевой кислоты [1-3]. Все приготовленные катализаторы подробно исследованы физико-химическими методами ЭСДО, ТПВ- $\text{H}_2$ , ТПД- $\text{NH}_3$ , ЭПР, ПЭМ, СЭМ, РФА, адсорбции азота, и другими. Разработаны методики исследования кинетики и механизмов процессов пероксидного окисления органических субстратов [4-7].

Изучена кинетика разложения пероксида водорода и пероксидного окисления метана на Fe- и Cu-содержащих катализаторах различающихся топологией, морфологией и структурой каталитически активных центров. Выявлены катализаторы наиболее и наименее активные в образовании пероксокомплексов железа и меди в составе цеолита. Полученные результаты продемонстрировали, что активность и селективность катализаторов по реакционным продуктам (метанол, муравьиная кислота и диоксид углерода) зависят от трех ключевых факторов: площади внешней поверхности/размером кристаллитов, количества Бренстедовских кислотных центров и количества/размера оксидных кластеров [8].



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии Fe-содержащих катализаторов различной морфологии (А) нанокристаллические, микрокристаллические (Б), коммерческие (В).

Получены расчетные данные об интермедиатах и переходных состояниях для конкурирующих маршрутов окисления метана на терминальном Fe-O и мостиковом кислородном центрах. С использованием теории функционала плотности (DFT) промоделирован процесс активации C-H связи метана на гидроксидоподобных полиядерных комплексах Fe(III) с использованием тетрамера  $Fe_4O_4(OH)_4$  и связанных с ним комплексов, содержащих терминальные оксо-, гидропероксо- и пероксо-группы. Сделан вывод о том, что отрыв водорода легче проходит на оксо-центрах, имеющих радикалоподобный характер [9,10].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01155.

Публикации по гранту

- [1] Sashkina K.A.; Rudina N.A., Lysikov A.I., Ayupov A.B., Parkhomchuk E.V. J. Mat. Chem. A, 2014, 2, 16061 (doi: 10.1039/c4ta02904f).
- [2] Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon, V.N. Petrol. Chem., 2016, 56, 197 (doi: 10.1134/s0965544116030105).
- [3] Sashkina K.A., Polukhin A.V., Labko V.S., Ayupov A.B., Lysikov A.I., Parkhomchuk E.V. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 185, 353 (doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.038).
- [4] Taran O.P., Zagoruiko A.N., Ayusheev A.B., Yashnik S.A., Prihod'ko R.V., Ismagilov Z.R., Goncharuk V.V., Parmon V.N. Chem. Eng. J., 2015, 282, 108 (doi: 10.1016/j.cej.2015.02.064).
- [5] Taran O.P., Zagoruiko A.N., Ayusheev A.B., Yashnik S.A., Prihod'ko R.V., Ismagilov Z.R., Goncharuk V.V., Parmon V.N. Res. Chem. Interm., 2015, 41, 9521 (doi: 10.1007/s11164-015-1977-6).
- [6] Parmon V.N. React. Kinet. Mech. Catal., 2016, 118, 165 (doi: 10.1007/s11144-016-1005-x).
- [7] Taran O.P., Parkhomchuk E.V., Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Sashkina K.A., Ayusheev A.B., Babushkin D. E., Parmon V.N. J. Catal., in press.
- [8] Taran O.P., Ayusheev A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A., Parmon V.N. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 180, 86 (doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.055).
- [9] Shubin A.A., Ruzankin S.P., Zilberberg I.L., Parmon V.N. Chem. Phys. Lett., 2015, 640, 94 (doi: 10.1016/j.cplett.2015.10.016).
- [10] Shubin A.A., Ruzankin S.P., Zilberberg I.L., Taran O.P., Parmon V.N. Chem. Phys. Lett., 2015, 619, 126 (doi: 10.1016/j.cplett.2014.11.061).

**Энергетическая кристаллохимия молекулярных кристаллов**

Лысенко К.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991;  
эл. почта: kostya@ineos.ac.ru

В рамках решения актуальной проблемы современной кристаллохимии – создание универсальной кристаллохимической теории строения различных по природе (молекулярных, островных, каркасных, ионных, гибридных) кристаллических фаз с целью определения общих закономерностей формирования их трехмерной структуры и их взаимосвязи с физико-химическими свойствами - проведены систематические исследования целого ряда вопросов, связанных со строением и свойствами кристаллических фаз, с использованием разноплановых подходов, различающихся способами разбиения пространства, выявления межатомных взаимодействий, оценки энергии этих взаимодействий и кристаллической упаковки в целом и основывающихся как на простых эмпирических моделях, так и на строгом аппарате теории графов, топологического анализа и квантовой механики. Для решения данной конкретной задачи проведены систематические исследования широкого ряда объектов, включающих различные органические, элементоорганические, гибридные и неорганические кристаллические фазы.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00884.**

Публикации по гранту

- [1] Yu.V. Nelyubina, A. A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, Chem. Eur. J. 2014, 20, 6978–6984 DOI: 10.1002/chem.201304551.
- [2] Yu.V. Nelyubina, L.N. Puntus, K.A. Lyssenko, Chem. Eur. J. 2014, 20, 2860–2865 DOI: 10.1002/chem.201300566.
- [3] I.V. Ananyev, I. S. Bushmarinov, I. E. Ushakov, A. I. Aitkulova, K. A. Lyssenko, RSC Advances 2015, 5 (118), 97495–97502 DOI: 10.1039/c5ra19870d.
- [4] Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko ChemPhysChem, 2015, 16, 3, 676–681 10.1002/cphc.201402673
- [5] Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, Chem. A Eur. J., 2015, 21, 27, 9733-9741
- [6] M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, K.A. Lyssenko, Chem. Commun., 2016, 52, 6593-6596, DOI: 10.1039/C6CC01305H.

## Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов

*Толмачева В.В., Аяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, г. Москва, 119991; эл. почта: nikatolm@mail.ru

В последние годы идет активный поиск наноразмерных сорбционных материалов и расширение областей их практического применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. К числу перспективных наноразмерных сорбентов относятся магнитные наночастицы оксидов железа, преимущественно  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и магнитные сорбенты на их основе, нашедшие применение в методе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ). Публикации в области МТФЭ [1], число которых увеличивается с каждым годом, указывают на то, что поиск новых магнитных сорбентов продолжается. Во многом этому способствует значительное упрощение процесса пробоподготовки за счет применения магнитной сепарации, практически неограниченная возможность изменения сорбционных свойств магнитных наночастиц оксидов железа путем модифицирования их поверхности, а также относительная простота и дешевизна получения магнитных сорбентов.

Среди полимерных магнитных сорбентов большой научный и практический интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью управлять процессом сорбции при помощи магнитного поля. В рамках настоящего проекта предложен новый способ получения магнитных ССПС, основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на ССПС. Схема синтеза магнитного сорбента приведена на рисунке.

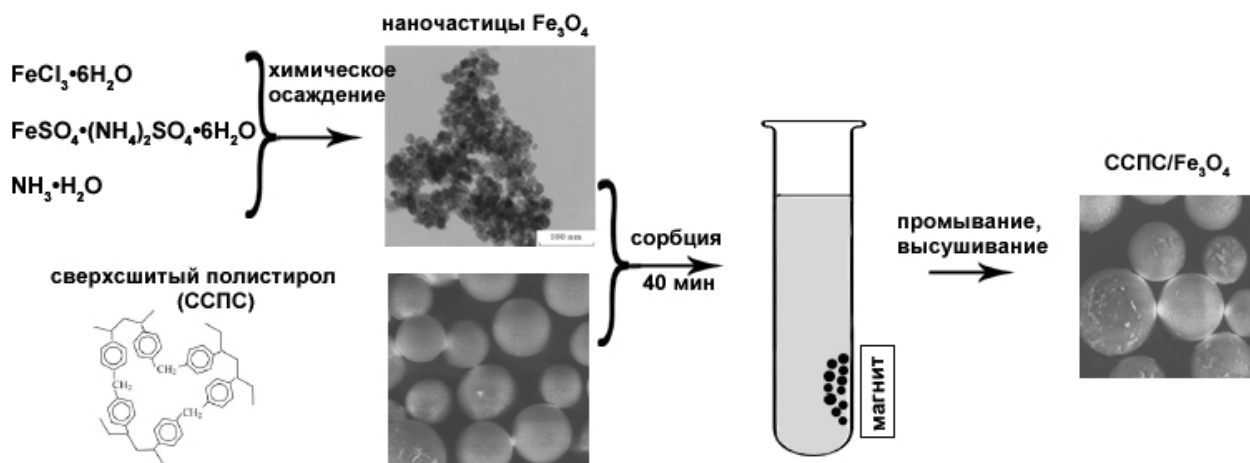


Схема синтеза магнитного сверхсшитого полистирола.

По предложенной схеме синтезированы четыре образца магнитных сорбентов ССПС/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с разным содержанием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и два образца, содержащие наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые  $\text{SiO}_2$ , и наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые поливинилпирролидоном. Выбраны условия синтеза сорбентов путем варьирования природы растворителя и содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Исследованы структурные, магнитные и сорбционные свойства магнитных сверхсшитых полистиролов. Выявлены и обсуждены особенности сорбционного поведения тетрациклинов и сульфаниламидов на наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и магнитных сорбентах на основе ССПС. Оценено влияние типа наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и их количества в матрице ССПС, pH и объема анализируемого раствора, концентрации и строения сорбатов на сорбцию. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств сверхсшитого полистирола и магнитного



сверхсшитого полистирола по отношению к тетрациклинам и сульфаниламидам. Показано, что магнитный сорбент на основе ССПС сохраняет сорбционные свойства по отношению к анализам и легко отделяется от раствора путем наложения магнитного поля.

Разработаны процедуры сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниамидов методом МТФЭ на магнитном ССПС из водных растворов и цельного молока. Разработаны и апробированы способы определения исследуемых соединений в водах и молоке методом обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии с амперометрическим детектированием после сорбционного концентрирования на магнитном ССПС [2, 3]. Предложены способы оценки суммарного содержания сульфаниамидов в молоке, основанные на их сорбционном выделении и концентрировании из цельного молока с помощью сверхсшитого полистирола и магнитного сверхсшитого полистирола и последующем спектрофотометрическом определении в ацетонитрильном элюате по реакции с п-диметиламинокоричным альдегидом. Методика применена для определения суммарного содержания сульфаниамидов в молоке на уровне максимально допустимых содержаний [4].

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00012.**

Публикации по гранту

[1] Толмачева В. В., Апяри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г., Журн. аналит. химии, 2016, 71, 339 (doi: 10.7868/S0044450216040071).

[2] Толмачева В. В., Апяри В. В., Ибрагимова Б. Н., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Журн. аналит. химии, 2015, 70, 1149 (doi: 10.7868/S004445021511016X).

[3] Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu A. Talanta, 2016, 152, 203 (doi: 10.1016/j.talanta.2016.02.010).

[4] Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Zolotov Yu.A., Food Chem., 2015, 188, 51 (doi: 10.1016/j.foodchem.2015.04.123).

## Люминесцентные металлокомплексы на основе *d*- и *f*-элементов для создания высокоэффективных OLED-структур и гибридных фотолюминофоров

*Тайдаков И. В., Петрова О. Б., Хомяков А. В., Сайфутяров Р. Р.,  
Аветисов Р. И., Можевитина Е. Н., Аккузина А. А., Аветисов И.Х.*

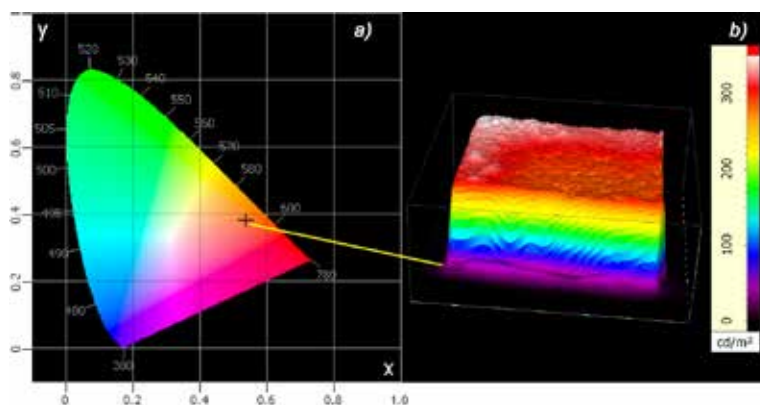
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.  
Миусская площадь, 9, г. Москва, 125047; эл. почта: taidakov@gmail.com

Создание нового поколения высокоэффективных светоизлучающих устройств с наноразмерными слоями для различных областей применения (дисплейная техника, осветительные устройства, устройства оптоэлектроники) является актуальной задачей с точки зрения ресурсо- и энергосбережения. В настоящее время для производства органических светоизлучающих диодов (ОСИД, Organic Light-Emitting Diode – OLED) практическое применение нашли почти исключительно комплексные соединения иридия (III) с органическими лигандами. Как правило, синтез лигандов для подобных комплексов достаточно сложен и трудоемок. Снижение стоимости может быть достигнуто за счет использования более доступных лигандов, использования неблагородных металлов или создания гибридных материалов.

В рамках данного проекта было проведено изучение возможности использования в качестве эмиссионных материалов 1,3-дикетонатных комплексов европия (III), производных 8-оксихинолина с различными *d*- и *f*-элементами, а также гибридных материалов на основе стеклообразных матриц и указанных выше люминофоров.

В процессе исследования было установлено, что примесная чистота используемых веществ оказывает критическое влияние на их электролюминесцентные свойства. Для получения особо чистых материалов были сконструированы специальные системы для сублимационной очистки продуктов в условиях динамического высокого и сверхвысокого ( $10^{-7}$  торр) вакуума.

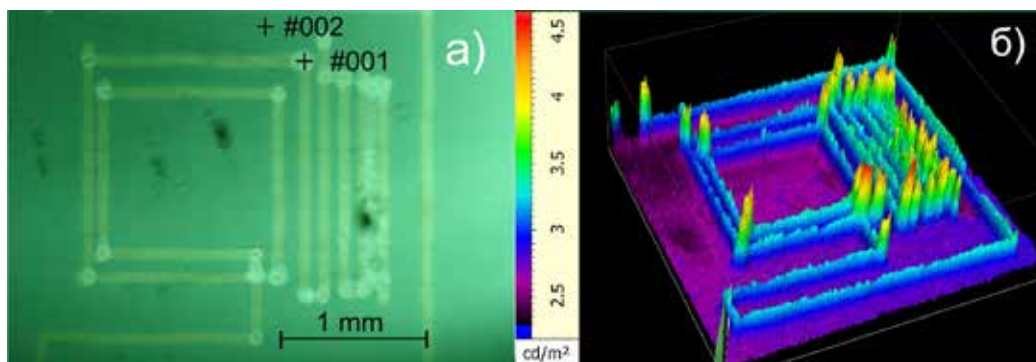
Такой подход, в частности, позволил изготовить эффективные ОСИД-структуры на основе трис-(8-оксихинолината) платины(II) (Ptq<sub>2</sub>), ранее считавшегося не способным к электролюминесценции [1].



**Рис. 1** Координаты цветности и распределение яркости в ОСИД структуре с эмиссионным слоем трис-(8-оксихинолината) платины(II).

Также было продемонстрировано, что эффективность ОСИД устройств на основе эмиссионных слоев 1,3-дикетонатных комплексов европия (III) может быть значительно повышена при использовании высокочистых материалов [2].

Помимо электролюминофоров были проведены комплексные исследования гибридных фотолюминесцентных материалов, состоящих из легкоплавкой стеклообразной матрицы состава  $V_2O_3 - PbF_2$  и различных люминесцентных допантов [3].



**Рис. 2** Запись (а) и считывание (б) изображения, записанного на тонкопленочный гибридный материал  $B_2O_3/Alq_3$

Было показано, что некоторые материалы являются перспективными люминофорами с красным, желто-зеленым и белым цветом свечения, что может найти применение для создания конверторов светового излучения. Кроме того, была разработана технология синтеза подобных материалов в виде тонкопленочных структур и продемонстрирована возможность использования таких пленок в качестве элементов памяти с оптической записью и считыванием информации [4].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01074.

Публикации по гранту

- [1] Taydakov I., Lyssenko K., Saifutyarov R., Akkuzina A., Avetisov R., Mozhevitina A., Avetissov I., *Dyes and Pigments.*, 2016, 135, 80, (doi: 10.1016/j.dyepig.2016.06.018).
- [2] Taydakov I., Saifutyarov R., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov, I., *J. of Lumin.*, 2016, 177, 31, (doi: 10.1016/j.jlumin.2016.04.017).
- [3] Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov A., Khomyakov R., Mozhevitina A., Avetissov, I. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, 429, 213, (doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.012).
- [4] Petrova O., Akkuzina A., Avetisov A., Khomyakov R., Mozhevitina A., Zhukov A., Avetissov, I. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 7, 1269, (doi: 10.1002/ejic.201402538).

## Новый подход к формированию связи углерод – углерод, позволяющей (one-pot) получать разнообразные 2-арилсульфонилпирролидины

*Бурилов А.Р., Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Аникина Е.А., Пудовик М.А*

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, Казань, Арбузов, 8; эл. почта: burilov@iorg.ru

В последние несколько десятилетий 1-сульфонил-2-арилпирролидины являются объектом интенсивного исследования химиков благодаря широкой биологической активности, проявляемой соединениями этого класса. Наиболее распространённым подходом к их синтезу является внутримолекулярная циклизация арилзамещённых непредельных соединений, содержащих сульфонамидную группу. Недостатками этого подхода являются использование дорогостоящих катализаторов и реагентов, жёсткие условия реакции, необходимость зачастую трудоёмкого синтеза исходных соединений. Таким образом, разработка нового, эффективного и не требующего использования труднодоступных реагентов метода синтеза этих соединений представляет большой интерес.

Ранее в нашей группе было показано, что кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация (4,4-диэтоксипентил)мочевин в присутствии фенолов приводит к образованию 2-арилпирролидинов. Так как амидная и сульфонамидная группы изостеричны и обладают сходными электронными характеристиками, мы предположили, что использование в этой реакции *N*-(4,4-диэтоксипентил)сульфонамидов позволит нам осуществить синтез 1-сульфонил-2-арилпирролидинов.

*N*-(4,4-Диэтоксипентил)сульфонамиды получали взаимодействием 4,4-диэтоксипентан-1-амина с соответствующими сульфохлоридами в присутствии триэтиламина. Следует отметить, что в ходе исследований были подобраны экспериментальные условия, позволяющие целенаправленно получать как требуемые сульфонамиды **1**, так и 2-этоксипирролидины **2** [2] (схема 1).

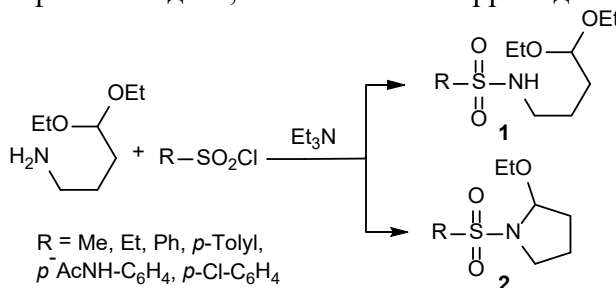
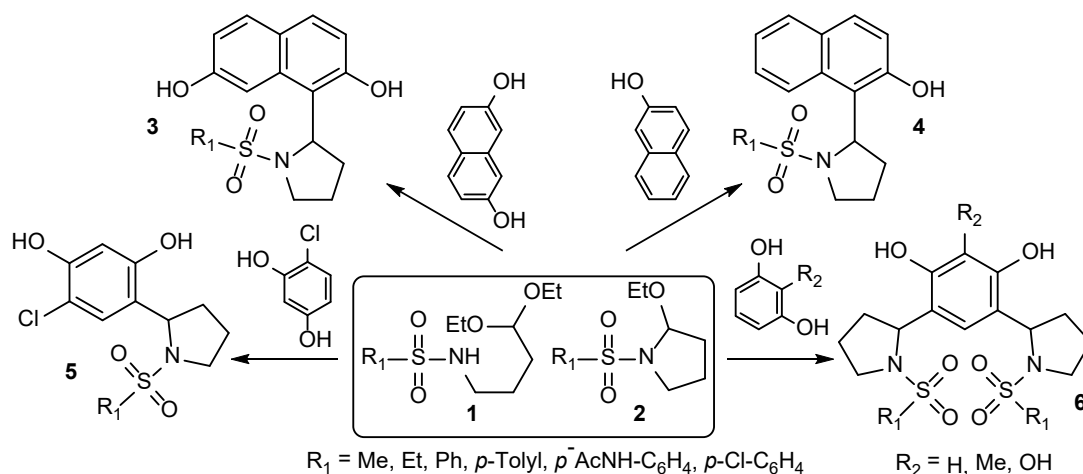


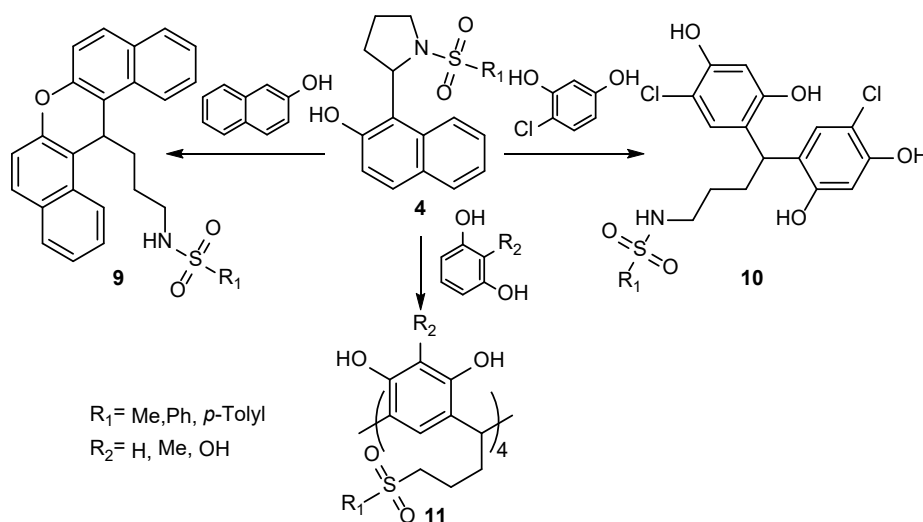
Схема 1.

Дальнейшие исследования показали, что взаимодействие сульфонамидов **1** с 4-хлоррезорцином, 2-нафтолом и 2,7-нафталиндионом действительно позволяет осуществить синтез целевых 2-арилпирролидинов **3-5**. К аналогичным результатам привело и использование в качестве электрофильных реагентов 2-этоксипирролидинов **2** [3]. Реакция сульфонамидов **1** и 2-этоксипирролидинов **2** с производными резорцина приводит к образованию соединений **6**, имеющих в своём составе два пирролидиновых фрагмента [2] (схема 2).

Реакции 2-нафтилпирролидинов **4** (в присутствии трифторуксусной кислотой) с различными фенолами протекает с размыканием гетероциклического фрагмента и образованием дибензоксантенов **9**, производных диарилбутана **10** и каликс[4]резорцинов **11**, модифицированных сульфонамидными группами ] (схема 3).



**Схема 2.**



**Схема 3**

Таким образом, нами был разработан новый оригинальный подход к синтезу 1-сульфонил-2-арилпирролидинов, основанный на кислотно-катализируемой реакции фенолов с N-(4,4-диэтоксипирролил)сульфонамидами. В отличие от существующих на данный момент подходов, предлагаемый к реализации метод не требует использования дорогостоящих и/или токсичных металлокомплексных катализаторов и реагентов и открывает широкие возможности варьирования как заместителя во 2 положении пирролидинового цикла, так и заместителя у атома азота. Кроме того, нами была обнаружена новая реакция раскрытия пирролидинового цикла в 1-сульфонил-2-нафтилпирролидинах под действием кислот в присутствии различных фенолов, позволяющая осуществлять синтез неизвестных ранее дибензоксантенов, производных диарилбутана и каликс[4]резорцинов, содержащих сульфаниламидные фрагменты.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10023.

Публикации по гранту

[1] Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., ХГС, 2016, в печати.

[2] Gazizov A.S., Smolobochkin A.V., Anikina E.A., Voronina J.K., Burilov A.R., Pudovik M.A., Synth. Commun., 2016, в печати.

[3] Смолобочкин А.В., Аникина Е.А., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., ЖОРХ, 2016, Т.52, №9, 1316.



# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

## Новый подход к созданию микро-мезо-макропористой структуры в цеолите Y без применения темплатов

*Аглиуллин М.Р., Травкина О.С., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л., Кутепов Б.И.*

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Проспект октября 141, г. Уфа, 450075;

эл. почта: maratradikovich@mail.ru

Широкое распространение в качестве кислотного компонента ряда гетерогенных катализаторов получил цеолит Y в H-форме из-за наличия сильных Бренстедовских кислотных центров, а также развитой микропористой структуры. Несмотря на большое количество исследований по синтезу и изучению каталитических свойств данного материала, до настоящего времени остаются недостаточно изученными вопросы формирования транспортных пор, необходимых для снятия диффузионных ограничений, возникающих в микропорах. Для снятия диффузионных ограничений в цеолите Y разработаны подходы, основанные на создании вторичных мезо- и макропор с использованием различных темплатов. Однако из-за недостаточной степени кристалличности получаемых материалов, высокой стоимости и малой доступности темплатов, данные подходы не нашли применения в промышленности. Поэтому задача разработки способа синтеза иерархического микро-мезо-макропористого цеолита Y высокой степени кристалличности без применения темплатов является крайне важной и актуальной задачей.

Нами предложен принципиально новый подход к синтезу иерархического (микро-мезо-макропористого) цеолита Y. Он основан на селективной кристаллизации композиционной мезо-макропористой матрицы, содержащей аморфный алюмосиликат, пористый оксид кремния и высокодисперсный цеолит Y.

В данной работе полученные иерархические микро-мезо-макропористые цеолиты Y изучены с помощью рентгеновской дифракции, ВМУ ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ртутной порометрии и термопрограммированной десорбции аммиака.

Показано, что синтезированные материалы характеризуются степенью кристалличности от 90 до 95%, удельной поверхностью от 600 до 650 м<sup>2</sup>/г, объемами мезо- и макропор от 0.1 до 0.2 см<sup>3</sup>/г, соответственно и суммарной кислотностью по аммиаку от 700 до 1000 мкмоль/г.

Каталитические свойства полученных образцов цеолита Y в H-форме исследовали в синтезе различных N-гетероциклических соединений. Так, в синтезе пиридинов реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком на цеолите Y с иерархической пористой структурой максимальная конверсия этанола составляет 90%, селективность образования 3-метилпиридина - 60%. Для микропористого цеолита Y с близкой кислотностью конверсия этанола в тех же условиях составляет 60%, а селективность образования 3-метилпиридина 30%.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.

Публикации по гранту

[1] Grigor'eva N.G., Filippova N.A., Agliullin M.R., Kutepov B.I. and Narender N., J.Chem Res., 2016, в печати

## Эффект лазероиндуцированной люминесценции гетероцепных полимерных матриц

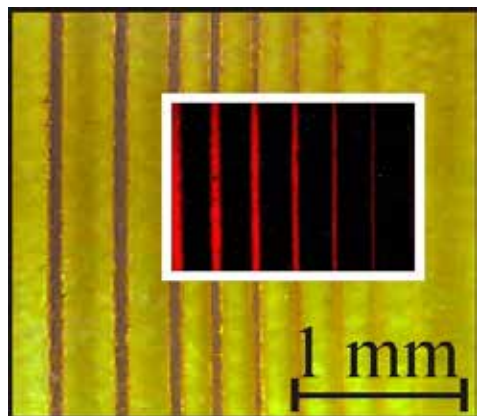
*Акованцева А.А., Рыбалтовский А.О., Тимашев П.С.*

Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН», ул. Пионерская, 2, г. Москва, г. Троицк, 142190; эл.почта: akovantseva-a@yandex.ru

В настоящее время устойчивые люминесцентные структуры в прозрачных материалах формируются, в основном, при внедрении редкоземельных ионов или полупроводниковых наночастиц в различные матрицы с использованием определенных физико-химических процессов их осаждения. Такие структуры составляют основу ряда электронных и сенсорных устройств, а в последнее время находят применение и в биомедицинских технологиях. Имеются сведения о получении лазероиндуцированных люминесцентных структур на основе нанокластеров серебра и золота в некоторых полимерных матрицах. При этом, в некоторых ситуациях для записи используется непрерывное излучение диодного лазера на 405 нм. Случаев лазероиндуцированного формирования люминесцирующих структур в чистых беспримесных материалах до сих пор известно не было. Между тем, в рамках гранта РФФИ №14-13-01422 была исследована собственная люминесценция беспримесного гетероцепного полимера на основе бензимидазолов, и установлен механизм люминесценции.

Целью представленной работы явилось показать возможность создания люминесцентных структур в оптически прозрачных полимерных пленках на основе полибензимидазола (ОПБИ) при воздействии на них непрерывного лазерного излучения с длиной волны 405 нм.

В работе представлены результаты исследования лазероиндуцированных люминесцирующих структур в термостойких пленках ОПБИ, полученных методом полива из раствора муравьиной кислоты [1]. Люминесцентные линейные структуры сформированы на специальной установке с использованием непрерывного излучения с длиной волны 405 нм, сфокусированного на поверхности пленки (см. рис.1).



**Рис.1.** Фотография лазероиндуцированных структур, полученных при прохождении лазерного излучения со скоростями от 10 до 100 мм/с, снятая в режиме пропускания (область вне белого квадрата) и в режиме возбуждения люминесценции (область внутри белого квадрата)

Методами атомно-силовой микроскопии и профилометрии установлена морфология этих структур. Предложена модель формирования таких структур, связанная с выходом остаточных молекул муравьиной кислоты из матрицы полимера в результате ее разогрева под действием лазерного излучения. Люминесценция наблюдаемых структур зависит от процесса уменьшения концентрационного тушения близко расположенных центров свечения, кольцевых фрагментов имидазола.

Такие структуры, прежде всего, представляют интерес с точки зрения исследования механизмов проявления люминесцентных процессов в системах с близкорасположенными центрами люминесценции и в дальнейшем могут найти применение в области дефектоскопии и для создания сенсорных устройств.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01422.



## Химическое осаждение слоев нанокпозиционных материалов из газовой фазы

*Александров С.Е., Мишин М.В., Спешилова А.Б., Тюриков К.С., Филатов К.Д.*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая улица 29,  
г. Санкт-Петербург, 195251; эл. почта: salexandrov@spbstu.ru

Знания о физико-химических закономерностях процессов химического осаждения покрытий нанокпозиционных материалов из газовой фазы, в которых будет осуществляться получение нанодисперсных наполнителей (нанопорошков, нанотрубок и т.д.) и синтез наноккомпозита в едином технологическом процессе представляют основу для разработки технологий создания принципиально новых материалов. Наиболее универсальным представляется ранее не исследованный двухступенчатый процесс, реализуемый в реакторе с двумя реакционными зонами, расположенными последовательно вдоль газового потока. В первой зоне осуществляется гомогенный синтез наночастиц наполнителя, которые далее потоком газа транспортируются во вторую зону реактора – зону осаждения покрытия. В результате в этой зоне образуется слой нанокпозиционного материала, состоящего из наночастиц наполнителя, которые равномерно распределены в осаждаемой основе. Таким образом, нанокпозиционное покрытие формируется в едином технологическом процессе, без промежуточных стадий. Химическое осаждение нанокпозиционных материалов из газовой фазы характеризуется сложным многоступенчатым механизмом, включающим процессы гомогенного синтеза наночастиц, транспорта наночастиц потоком газа, встраивания их в осаждаемую матрицу, гетерогенное формирование матрицы композита. Эти процессы были мало исследованы и в отдельности, в связи с чем выявление их физико-химических закономерностей является актуальной проблемой в областях химических технологий и материаловедения.

В рамках данного проекта разрабатываются основы двухступенчатого процесса химического осаждения беспористых покрытий из нанокпозиционных материалов, образованных матрицей износостойкого вещества, в которой равномерно распределены нано или микрочастицы дисульфидов молибдена или вольфрама, обладающие высокими антифрикционными свойствами. В ходе выполнения проекта проведено математическое моделирование тепловых и газодинамических полей в реакторе нового типа для гомогенного синтеза наночастиц, опробован плазмохимический синтез наночастиц новым плазмохимическим методом, основанным на использовании низкотемпературной плазмы, создаваемой при атмосферном давлении [1]. Результаты исследований процессов синтеза наночастиц дисульфидов молибдена и вольфрама за счет реакций взаимодействия летучих соединений металлов с парами серы и сероводородом свидетельствовали о невозможности получения частиц за короткое время их пребывания в зоне синтеза реактора. Показано, что синтез наночастиц  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) за короткое время возможен только при использовании реагентов, содержащих атомы металла и серы, например тиомолибдата (тиовольфрамата) аммония. Разработана методика их синтеза и разработан способ их подачи в реактор в виде аэрозолей растворов реагентов в специально подобранном растворителе - диметилформамиде [2], так как установлено, что эти реагенты разлагаются при температурах более низких, чем температура сублимации при атмосферном давлении. Исследован характер влияния технологических параметров процесса на средний размер синтезируемых частиц дисульфида молибдена [3] и дисульфида вольфрама [4], их состав, структуру и строение. В настоящее время методом рассеяния лазерного излучения частиц аэрозолей растворов исследуется взаимосвязь размерных характеристик аэрозолей растворов и синтезируемых частиц дисульфидов и влияние на нее природы газа-носителя.

Исследованы физико-химические закономерности процессов термоактивированного химического осаждения из газовой фазы покрытий карбида хрома из бисэтилбензола хрома и процесс плазмохимического осаждения слоев диоксида кремния (из тетраэтоксисилана), основанный на

использовании низкотемпературной плазмы атмосферного давления [5].

В настоящее время проводится исследование закономерностей процессов осаждения покрытий нанокпозиционных материалов на основе карбида хрома и диоксида кремния, содержащих наночастицы дисульфида молибдена.

Выполнены работы по подготовке оборудования и методик испытаний, направленных на оценку антифрикционных свойств получаемых материалов. В результате проведенных исследований получены экспериментальные данные, показывающие эффективность композиционного покрытия с матрицей из полиимида и наполнителем из наночастиц дисульфида вольфрама. Введение наночастиц дисульфидов в полиимидную матрицу позволяет снизить износ в 2 раза по сравнению с чистым полиимидом, а полученный методом газофазного синтеза наноразмерный дисульфид вольфрама  $WS_2$  повышает предельную нагрузочную способность смазочного слоя на 20-44%, уменьшает диаметр пятна износа на 12-30%, уменьшает граничное трение соответственно на 41-44% относительно масла, не содержащего наполнителей. [6,7,8]

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00045.**

Публикации по гранту

[1] Kretusheva I. V., Mishin M. V., and Alexandrov S. E., Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, 88, 11, 1650 (doi:10.1134/S10704272150110026)

[2] Alexandrov S.E., Filatov K.D., Tyurikov K.S., Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, 89, 5, 714 (doi:10.1134/S1070427216050050).

[3] Александров С.Е., Спешилова А.Б., Тюриков К.С., Филатов К.Д., Андреева В.Д., Журнал прикладной химии, 2016, в печати

[4] Александров С.Е., Спешилова А.Б., Тюриков К.С., Филатов К.Д., Андреева В.Д., Журнал прикладной химии, 2016, в печати

[5] Александров С.Е., Тюриков К.С., Журнал прикладной химии, 2016, в печати

[6] Бреки А.Д., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В., Васильева Е.С., Толочко О.В., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е., Фадин Ю.А., «Материаловедение», 2016, в печати.

[7] Бреки А.Д., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В., Васильева Е.С., Толочко О.В., Колмаков А.Г., Гвоздев А.Е., Сергеев Н.Н., Провоторов Д.А., Стариков Н.Е., Фадин Ю.А., «Материаловедение», 2016, 5, 41.

[8] Бреки А.Д., Колмаков А.Г., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е., Провоторов Д.А., Сергеев Н.Н., Хонелидзе Д.М. Журнал: «Материаловедение», 2016, в печати

## Лазерные методы синтеза многофункциональных биосовместимых наноконплексов, активируемых ближним инфракрасным светом, для оптической диагностики и терапии злокачественных опухолей

*Аляткин С.Ю., Миронова К.Е., Семчишен В.А., Нечаев А.В., Ашарчук И.М., Шолова Н.В., Хоченков Д.А., Чичков Б.Н.*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект 59, г. Москва, 119333;  
эл. почта: alyatkin.sergey@gmail.com

Перспективной платформой для создания новых препаратов для терапии и диагностики опухолей являются наночастицы, обладающие уникальными свойствами. К таким свойствам можно отнести: способность накапливаться и задерживаться в опухолях за счет увеличенной проницаемости сосудов опухоли, так называемый EPR-эффект (Enhanced permeability and retention); программируемость физических и химических характеристик в зависимости от размеров, состава и способов синтеза; наличие функциональных групп на поверхности, позволяющих модифицировать частицы; большая площадь поверхности, позволяющая присоединять значительное количество функциональных направляющих биомолекул.

Развитие технологий синтеза позволило получить новые нетоксичные люминесцентные наночастицы, обладающие эффектом антистоксовой фотолюминесценции (ФЛ). Такие частицы способны конвертировать ближнее инфракрасное (ИК) излучение (915-990 нм), попадающие в окно прозрачности биоткани (750-1000 нм), в фотоны видимого и ультрафиолетового (УФ) спектрального диапазона. Использование апконвертирующих наночастиц позволяет избавиться от автолюминесценции биоткани и значительно повысить чувствительность детектирования. Оптические свойства таких частиц позволяют рассматривать их в качестве основы для мультифункциональных наноконплексов. В рамках проекта разрабатываются уникальные наноконплексы обеспечивающие единую мультимодальную систему для глубокой фотодинамической, фототермической и адресно-активируемой химио-терапии, а также оптической и МРТ диагностики опухолей. Важно, что наноконплексы будут биосовместимыми и нетоксичными до момента их активации, обеспечивая старт по требованию.

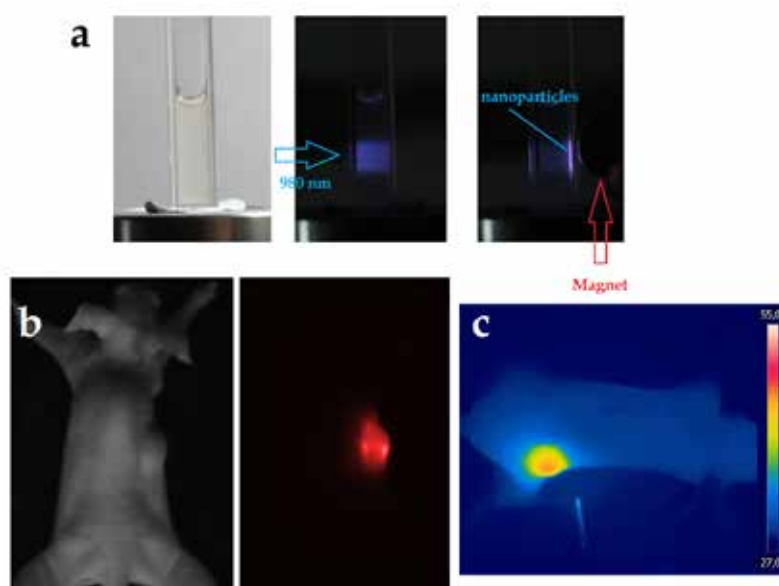
Был выполнен синтез нанокристаллов  $\text{NaYF}_4$ , легированных ионами лантаноидов, при высокотемпературном разложении трифторацетатов соответствующих металлов в растворе олеиновой кислоты и октадецена. Показано, что в спектре антистоксовой ФЛ наночастиц присутствуют интенсивные линии в УФ (290 нм, 345 нм и 360 нм) и ближнем ИК (802 нм) диапазонах при возбуждении излучением с длиной волны 975 нм. Проведено исследование временной динамики люминесценции синтезированных апконвертирующих частиц  $\beta\text{-NaYF}_4: 20\%\text{Yb}^{3+}; 0,6\%\text{Tm}^{3+}$  диаметром 150 нм. Изменяя длительность возбуждающего импульса в диапазоне от 50 мкс до 5 мс (с резким задним фронтом), мы показали, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  выполняют в системе роль аккумуляторов энергии, а сама наночастица действует как единое целое, распределяя запасенное возбуждение посредством кросс-релаксации между ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

Был разработан метод лазерной модификации нанокристаллов  $\text{NaYF}_4$ . Показано, что при абляции коллоида наночастиц в жидкости пикосекундными лазерными импульсами наночастицы фрагментируются до наностержней с диаметром до 5 нм.



**Рис. 1.** Фрагментация наночастиц  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Tm}$  в процессе лазерной абляции пикосекундными импульсами.

Методом пикосекундной лазерной абляции объемной мишени Fe в воде, были получены магнитные частицы с размерами до 5 нм. В рамках проекта на основе синтезированных наночастиц были созданы гибридные наноконструкции, обладающие как магнитными, так и люминесцентными свойствами. Магнитные и антистоксовы наночастицы были включены методом набухания в полистирольные наночастицы. Было продемонстрировано усиленное накопление наноконструкций в опухоли за счет EPR-эффекта, а также удержания внешним магнитным полем. Синтезированные гибридные наноконструкции вводились внутривенно, в том время как к опухоли был приложен постоянный неодимовый магнит. В результате, эффективность накопления наночастиц в опухоли увеличилась более чем в два раза. Адресно доставленные наноконструкции были использованы для термической абляции опухолевых тканей.



**Рис. 2.** (а) Фотографии водного коллоида гибридных наночастиц слева на право: при естественном освещении, при освещении излучением на длине волны 975 нм, при освещении тем же лазером, с размещенным на стенке кюветы магнитом. (б) Прижизненная фотография мыши через 1,5 часа после внутривенного введения магнитно-люминесцентных наночастиц. После введения наноконструксов в кровоток животного к опухоли было приложено магнитное поле, что повысило эффективность накопления наночастиц. Слева на право: светлпольное изображение мыши, эпиллюминесцентный сигнал наноконструксов. (с) Термофотография мыши в процессе облучения ИК излучением. Видно, что адресно доставленные в опухоль наночастицы обеспечивают ее разогрев выше 50 °С.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10528.

## Особенности дефектообразования, массо- и электропереноса в протонпроводящих оксидах со структурой перовскита в окислительных и восстановительных атмосферах

*Ананьев М.В., Фарленков А.С., Антонова Е.П., Смольников А.Г., Тропин Е.С., Кузьмин А.В., Поротникова Н.М., Ходимчук А.В.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая 20, Екатеринбург, 620137;  
эл. почта: m.ananyev@mail.ru

Оксидные протонпроводящие электролиты являются перспективными функциональными материалами для электрохимических устройств распределенной и водородной энергетики. При контакте с водородсодержащей газовой фазой протонпроводящие оксидные материалы растворяют водород (и/или воду), в результате чего в них появляется протонная проводимость. Протонная проводимость проявляется при температурах заметно более низких по сравнению с кислород-ионной, что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы, электролизеры и др.). В настоящий момент поиск протонных электролитов с высокой проводимостью, а также совместимых с ними электродными материалами является актуальной задачей.

Основная проблема целенаправленного поиска протонпроводящих материалов заключается в недостаточной проработке вопросов, связанных с механизмом дефектообразования, массо- и электропереноса в оксидных протонных электролитах в различных средах: от высоко-окислительной (атмосфера сухого кислорода) до глубоко восстановительной (атмосфера сухого водорода), в контакте с которыми находится электролит электрохимического устройства, например топливного элемента или электролизера. Для описания перечисленных явлений, как правило используют теорию точечных дефектов, которая имеет существенные ограничения и не дает ответов на вопросы о физической различности дефектов (протонов, электронных дефектов, примесных катионов и др.). Это затрудняет поиск способов модификации существующих или стратегий создания новых протонпроводящих оксидных материалов, обладающих необходимыми характеристиками для среднетемпературных электрохимических устройств.

За первый год работы в рамках проекта на ряде оксидов со структурой перовскита  $(La, Ca, Sr, Ba)Zr_{1-x}(Sc, Y)_xO_{3-x/2}$ , обладающих протонной проводимостью, получены данные, показывающие существенное влияние различных интерфейсов на физико-химические параметры, определяющие функциональные свойства протонпроводящих оксидов [1, 2].

В литературе общепринятой является концепция блокировки электронно-дырочной проводимости на границах зерен поликристаллических образцов протонпроводящих оксидов. Блокирующий эффект границ показан нами для исследованных оксидов методом импедансной спектроскопии. Методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы экспериментально нами показано, что транспорт ионов кислорода по границам зерен для цирконатов ШЗМ осуществляется существенно быстрее по сравнению с объемом зерен. Данный эффект не выражен для оксидов на основе скандата лантана, обладающего наиболее высокими значениями как кислород-ионной, так и протонной проводимостью. Выделены вклады парциальных составляющих проводимостей из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода в сухих и влажных атмосферах. Величину кислород-ионной проводимости рассчитывали из величин коэффициента диффузии кислорода, полученных методом изотопного обмена. Вычитая полученную величину из ионной проводимости (кислород-ионной и протонной), оценивали значение протонной проводимости исследованных оксидов.

Методом высокотемпературной термогравиметрии получены температурные зависимости концентрации протонов в среде «вода – кислород», а методом изотопного обмена водорода в среде водорода. Показана роль адсорбции воды и водорода на поверхности при температурах ниже 300–

400 °С. Формы водорода на поверхности при этих температурах могут вносить существенный вклад в общую протонную проводимость данных материалов.

Из величин протонной проводимости и концентрации протонов оценена подвижность протонов в оксидах на основе скандата лантана. Исходя из вида полученной зависимости подвижности от температуры, предполагается наличие «связанных» и «свободных» протонов в структуре исследуемых оксидов.

Впервые для всех исследованных систем описана кинетика обмена с кислородом и водородом газовой фазы. Для детального описания кинетики впервые разработана модель, учитывающая неравноценность адсорбционных центров на поверхности оксида [3]. Показано, что скорость-пределяющей стадией обмена кислорода (водорода) с поверхностью исследованных протонпроводящих оксидов является стадия инкорпорирования. Эта стадия сопровождается переносом заряда между адсорбционной формой кислорода (водорода) и формой кислорода (водорода) в решетке оксида. По-видимому, именно перенос заряда лимитирует стадию обмена между адсорбционным слоем и решеткой оксида.

Впервые методом изотопного обмена водорода показаны высокие подвижности протонов в глубоко восстановительных атмосферах. Сделаны первые попытки вскрыть механизм электронной компенсации с помощью оптических методов в УФ и видимом диапазоне. На данный момент ясной картины получить не удалось. Предполагаемыми центрами локализации электронных дефектов являются вакансии кислорода и акцепторные уровни. Впервые показана существенная роль дефицита в А-подрешетке на растворимость протонов в восстановительных атмосферах.

Полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать оксид  $(\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_{0.95}\text{ScO}_{3-\delta}$  как перспективный протонный электролит, обладающий высокой протонной проводимостью при температурах 500–600 °С, а также сформулировать задачи, над которыми необходимо работать в направлении поиска новых протонпроводящих оксидов и электродных материалов с электронно-дырочной, кислород-ионной и протонной проводимостью для среднетемпературных оксидных электрохимических устройств.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00053.**

Публикации по гранту

[1] Farlenkov A.S., Ananyev M.V., Eremin V.A., Porotnikova N.M., Kurumchin E.Kh., Melekh B.-T., Sol. St. Ion., 2016, 290, 108 (doi: 10.1016/j.ssi.2016.04.015).

[2] Antonova E.P., Ananyev M.V., Porotnikova N.M., Kurumchin E.Kh., J. Sol. St. Electrochem., 2016, 20(5), 1497 (doi: 10.1007/s10008-016-3152-4).

[3] Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 9102 (doi: 10.1039/C5CP05984D).

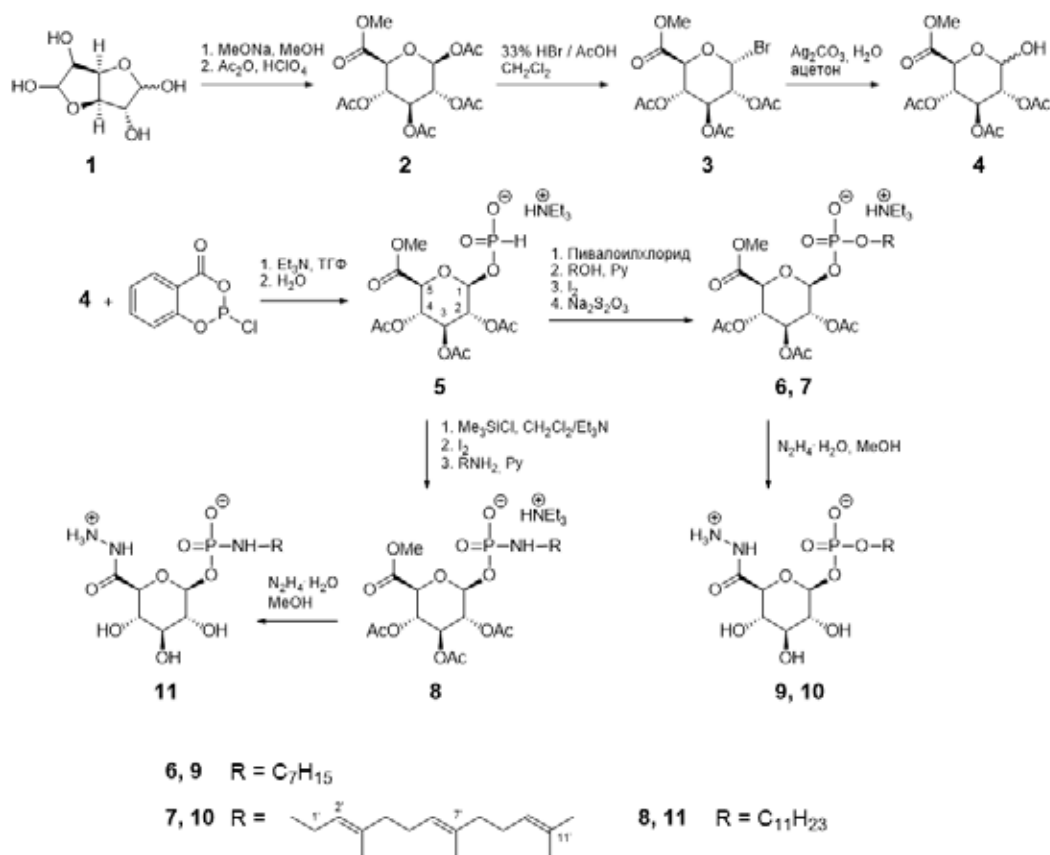
## Синтез и антитуберкулезная активность фосфорсодержащих гликолипидов на основе глюконовой кислоты

Андреева О.В.<sup>1</sup>, Измestъев Е.С.<sup>1</sup>, Шарипова Р.Р.<sup>1</sup>, Кравченко М.А.<sup>2</sup>, Катаев В.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup> Уральский НИИ Фтизиопульмонологии Минздрава России, 620039, Екатеринбург, ул. 22-го Партсъезда, 50  
e-mail: andreeva@iopc.ru

Осуществлен синтез первых фосфорсодержащих гликолипидов на основе глюконовой кислоты. В качестве стартового соединения был использован *D*-(+)-глюкуроно-3,6-лактон **1**, который в результате серии реакций был превращён в метил-2,3,4-три-*O*-ацетил-*D*-глюкопирануронат **4**, дальнейшее фосфорилирование которого салицилхлорфосфитом привело к фосфиту **5**. На заключительной стадии соединение **5** было превращено в целевые глюконозилфосфаты **6**, **7** и амидофосфат **8** [1, 2].



Было установлено, что синтезированные гликофосфолипиды на 98% ингибируют *in vitro* рост *Micobacterium tuberculosis* (лабораторный штамм H37Rv) при минимальной ингибирующей концентрации (МИК) 12.5 мкг/мл, что соответствует активности противотуберкулезного препарата второго ряда пиазинамида (МИК 13 мкг/мл) [1, 2].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-50-00014.

Публикации по гранту

[1] Izmet's'ev E.S., Andreeva O.V., Sharipova R.R., Garifullin B.F., Strob'ykina I.Yu., Kravchenko M.A., Kataev V.E., Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2016 (doi: 10.1080/10426507.2016.1217220).

[2] Измestъев Е.С., Андреева О.В., Шарипова Р.Р., Кравченко М.А., Гарифуллин Б.Ф., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е., Мионов В.Ф., ЖОрХ, 2016 в печати.

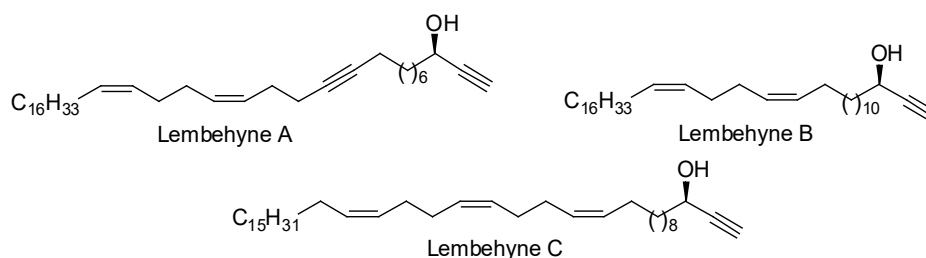
## Направленный дизайн, синтез и изучение нейритогенной активности лембехинов и их производных в качестве инновационных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний

*Андреев Е.Н., Джемилева Л.У., Дьяконов В.А., Макаров А.А., Джемилев У.М.*

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук  
проспект Октября 141, г. Уфа, 450075; эл. почта: Dzhemilev@mail.ru

Фактор роста нервов – белок, относящийся к семейству нейротрофинов, поддерживает жизнеспособность нейронов, стимулирует их развитие и активность. Изучение структуры и физиологической активности нейротрофинов рассматривается в качестве основы при разработке современных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний человека. К сожалению из-за достаточного большого размера молекул и выраженной гидрофильности эти белки не способны проникать через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), что является существенным сдерживающим фактором их применения для лечения социально значимых нейродегенеративных заболеваний (болезни Альцгеймера, Паркинсона, хореи Гентингтона и др.). В связи с этим поиск низкомолекулярных липофильных соединений, легко преодолевающих ГЭБ и способствующих процессу нейрональной дифференциации клеток, а также разработка препаративных методов получения соединений с нейритогенной активностью, является одной из приоритетных задач медицинской химии.

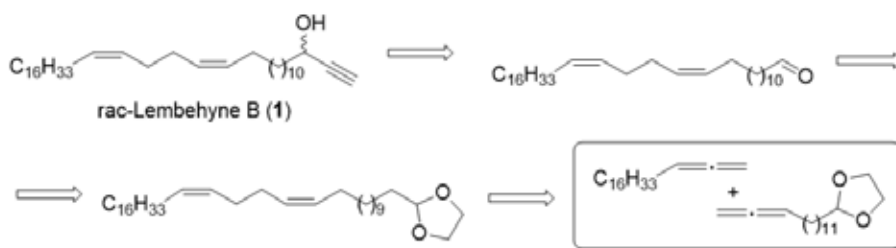
Недавно было обнаружено, что, содержащиеся в микроколичествах в индонезийских морских губках *Haliclona sp.* непредельные природные ацетиленовые спирты - лембехины, проявляют значительную нейритогенную активность по отношению к клеткам феохромацитомы PC12 и нейробластомы Neuro2A. Между тем, труднодоступность и отсутствие эффективных методов синтеза природных лембехинов, по нашему мнению, являются существенным сдерживающим фактором для подробного изучения их биологической активности и разработки на их основе современных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний.



Анализ структуры лембехинов и известных подходов к их полному синтезу показал, что наиболее сложной и многостадийной является стадия стереоселективного формирования в молекуле лембехинов 1*Z*,5*Z*-диенового фрагмента. Опираясь на результаты проводимых нами исследований по изучению реакций каталитического циклометаллирования непредельных соединений (реакции Джемилева), выдвинули идею о возможности применения разработанной недавно реакции Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования функционально-замещенных и алифатических алленов с помощью реактивов Гриньяра в синтезе ключевого синтона при получении нейритогенного алкинола – лембехина В.

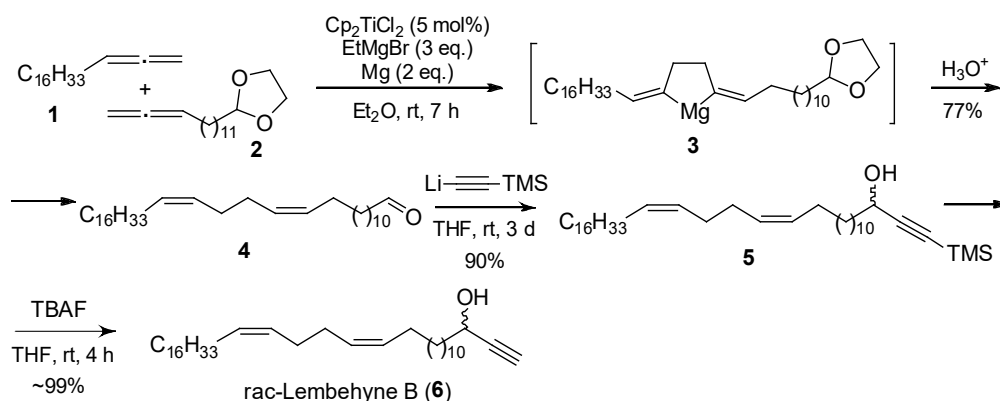
Мы предположили, что применение реакции каталитического цикломагнирования 1,2-диенов для формирования 1*Z*,5*Z*-диеновой системы высокой степени стереочистоты, позволит получить ключевой фрагмент в синтезе лембехина В в одну препаративную стадию (схема 1).





**Схема 1.** Ретросинтетический анализ структуры лембехина В.

Так, в ходе реализации выдвинутой идеи на первом этапе провели кросс-цикломагнирование 1,2-нонадекадиена (**1**) и 2-тетрадека-12,13-диен-1-ил-1,3-диоксоланом (**2**) с помощью EtMgBr в присутствии металлического Mg (акцептор ионов галогена) и каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (10 мол.%), которое через стадию образования магнезациклопентана **3** после кислотного гидролиза реакционной массы в одну препаративную стадию привело к ключевому синтону – (13*Z*,17*Z*)-тетраконта-13,17-диеналу (**4**) с выходом ~77% (схема 2). Последний взаимодействуя с триметилсилилацетиленом лития, предварительно приготовленным реакцией эквимольных количеств триметилсилацетилена и *n*-BuLi в ТГФ, за 3 дня при комнатной температуре приводит к силану **5** с выходом 90%. Снятие триметилсилильной защиты с помощью триметилбутиламмоний фторида (TBAF) в ТГФ за 4 часа дает целевой рацемический лембехин В практически с количественным выходом (схема 2) [1].



**Схема 2.** Синтез лембехина В.

Таким образом, нами впервые разработан оригинальный трехстадийный метод получения лембехина В с применением на ключевой стадии синтеза новой реакции кросс-цикломагнирования О-содержащих и алифатических 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра в присутствии каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  с выходом ~69%. В настоящее время авторами проводятся интенсивные исследования по распространению разработанного подхода для стереоселективного получения всех типов лембехинов и их производных [2], а также наработке перспективных образцов для проведения биологических испытаний последних на нейритогенную активность.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10172.

Публикации по гранту

[1] В. А. Дьяконов, Л. У. Джемилева, А. А. Макаров, Е. Н. Андреев, У. М. Джемилев, Журнал органической химии, 2016 (в печати).

[2] V. A. D'yakonov, A. A. Makarov, L. U. Dzhemileva, E. N. Andreev, U. M. Dzhemilev, Mendeleev Comm., 2016, (accepted).

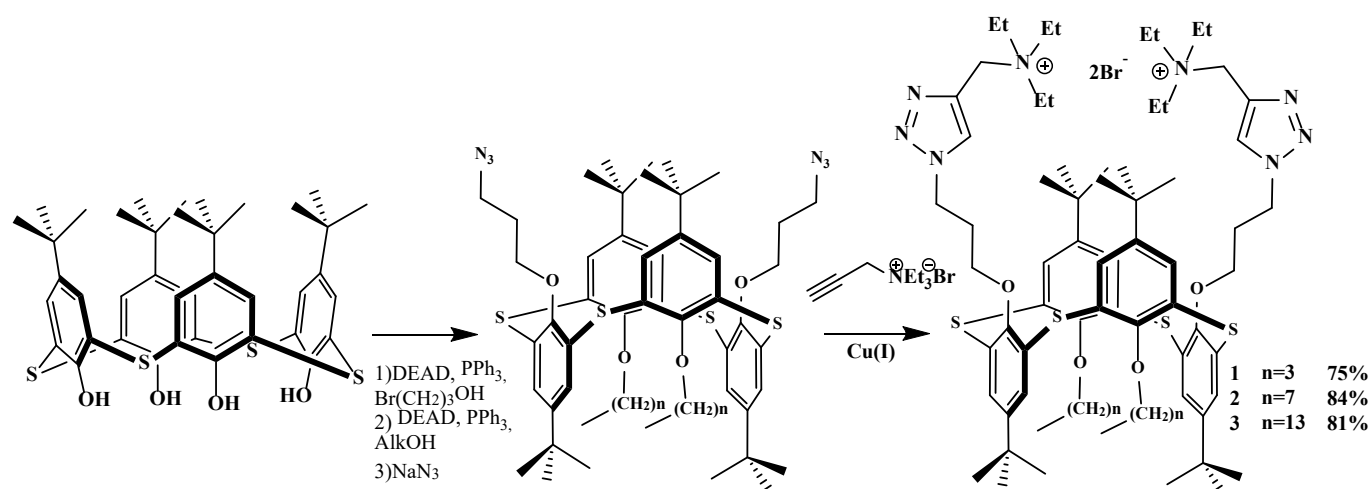
## Использование системы аммонийный тиакаликсарен – эозин во флуориметрической детекции сульфатных ПАВ

*Антипин И.С.<sup>1</sup>, В.А. Бурилов, Р.Р. Ибрагимова, Д.А. Миронова, С.Е. Соловьева*

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18  
iantipin54@yandex.ru

В последние десятилетия в супрамолекулярной химии наиболее привлекательной стратегией построения наноразмерных объектов является подход “снизу-вверх”, суть которого заключается в самосборке нанобъектов путем самоассоциации небольших молекулярных строительных блоков. Важным достоинством данного подхода является возможность контроля структуры, размера и свойств агрегата на молекулярном уровне. Таким образом, дизайн и синтез новых амфифильных синтетических рецепторов, обладающих высокой селективностью к определённым субстратам, является актуальной и практически значимой задачей.

Большими перспективами для создания подобных рецепторов обладают производные калик- и тиакаликсаренов, обладающие как многообразием стереоизомерных форм, так и лёгкостью модификации нижнего и верхнего обода. Ранее [1-6] нами был предложен принципиально новый подход к синтезу амфифильных производных *n*-третбутилтиакаликс[4]арена, основанный на ступенчатой модификации нижнего обода с последовательным введением липофильных заместителей и азидоалкильных фрагментов, необходимых для внедрения в молекулу любых полярных рецепторных фрагментов через реакцию CuAAC.



**Рис. 1.** Общая схема синтеза бис-аммонийных производных 1-3.

В данной работе была получена серия аммонийных производных *n*-третбутилтиакаликс[4]арена 1-3 путем реакции соответствующих азидопроизводных с N-пропаргил-N,N,N-триэтиламмония бромидом [7]. С помощью флуоресцентной пробы – пирена были определены ККА соединений 1-3, которые составили соответственно 91, 59 и 33 мкМ. Было обнаружено, что соединения 1-3 образуют ассоциаты с анионным красителем эозином. Ассоциаты каликсарена с эозином были использованы в качестве флуоресцентного сенсора для определения различных ПАВ водных растворах. Было обнаружено, что система имеет специфичных отклик на присутствие сульфатных ПАВ (лаурил и лауретсульфаты натрия), при этом присутствие других анионных/неионных/цвиттерионных ПАВ не оказывает никакого влияния. Ключевым механизмом отклика является высвобождение эозина за счет разрушения

ассоциатов эозина с каликсареном и формирования ассоциатов каликсарен-ПАВ. Данный метод может использоваться для определения сульфатных ПАВ в концентрациях вплоть до 3.5  $\mu\text{M}$  [2].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01151.**

Публикации по гранту

1. Burilov V.A., Nugmanov R.I., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., *Mend. Comm.*, 2015, 25 (3), 177 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.05.005)
2. Бурилов В.А., Ибрагимова Р.Р., Нугманов Р.И., Ситдииков Р.Р., Исламов Д.Р., Катаева О.Н., Соловьева С. Е., Антипин И. С., *Изв. Академии наук. Сер. химическая*, 2015, 9, 2114
3. Burilov V.A., Fatikhova G.A., Mironova D.A., Solovieva S.E., Antipin I.S., *Macroheterocycles* 2015, 8(4), 409 (DOI: 10.6060/mhc151087b)
4. Burilov, V.A., Mironova, D.A., Ibragimova, R.R., Solovieva, S.E., König, B., Antipin, I.S. *RSC Adv.*, 2015, 5 (122), 101177 (DOI: 10.1039/c5ra18294h)
5. Burilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Safullin R., Kadirov M., Ivshin K., Kataeva O., Solovieva S., Antipin, I. *RSC Adv.*, 2016, 6 (50), 44873 (DOI: 10.1039/c6ra07555j)
- 6 Burilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., *BioNanoSci.* 2016 printed online (DOI 10.1007/s12668-016-0255-4.)
7. Burilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Colloid. Surface. A* in press.

## Синтез метилсульфидных производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа

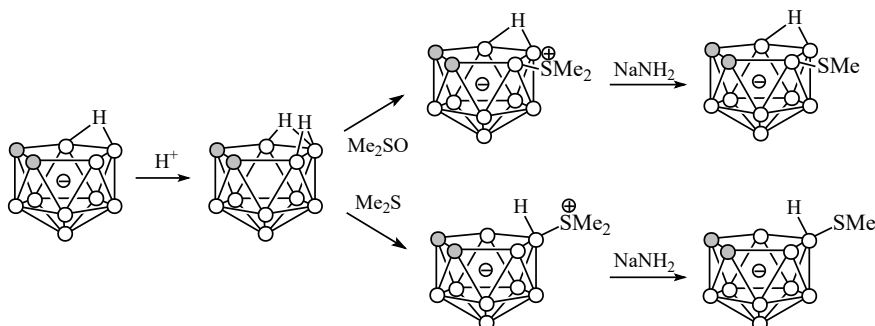
*Ануфриев С.А., Ерохина С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: trueMan476@mail.ru

В последнее время наблюдается активный рост исследований, направленных на создание молекулярных переключателей и других устройств молекулярной электроники на основе комплексов переходных металлов. В связи с этим, важное значение приобретает выбор стабильного металлоорганического модуля. Примером такого модуля являются бис(дикарболлид)ные комплексы переходных металлов.

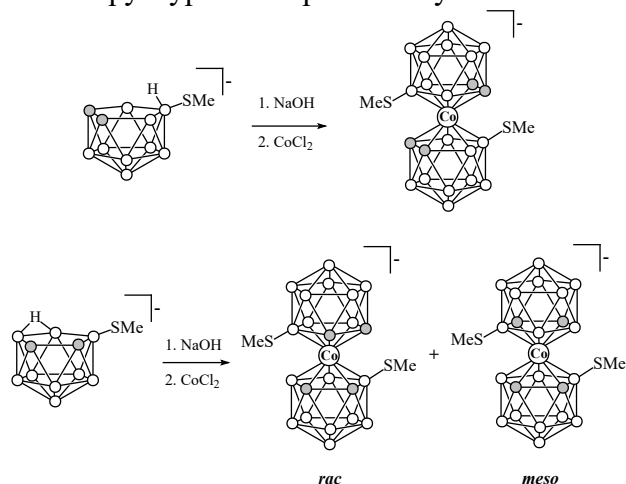
Контроль над поворотом лигандов в бис(дикарболлид)ных комплексах может быть достигнут за счет внедрения в верхний (ближний к атому металла) пояс дикарболлидного лиганда заместителей, которые способны стабилизировать индивидуальные ротамеры благодаря специфическим взаимодействиям между лигандами, с одной стороны, и которые могут участвовать в обратимой химической реакции (образовании комплекса) с одновременным изменением угла поворота лигандов, с другой стороны. В качестве заместителей, способных участвовать как в образовании внутримолекулярных водородных связей, так и в образовании хелатных комплексов с ионами переходных металлов, были выбраны алкилсульфидные группы.

Нами были разработаны способы региоспецифичного получения изомерных метилсульфидных производных *нидо*-карборана (Схема 1).



**Схема 1.**

На основе полученных лигандов были получены метилсульфидные производные бис(дикарболлид)ных комплексов кобальта (Схема 2) и железа (Схема 3). В случае несимметрично замещенного *нидо*-карборана образуются смеси диастереомерных комплексов, которые были разделены хроматографически. Структура изомеров была установлена методами ЯМР и РСА.



**Схема 2.**

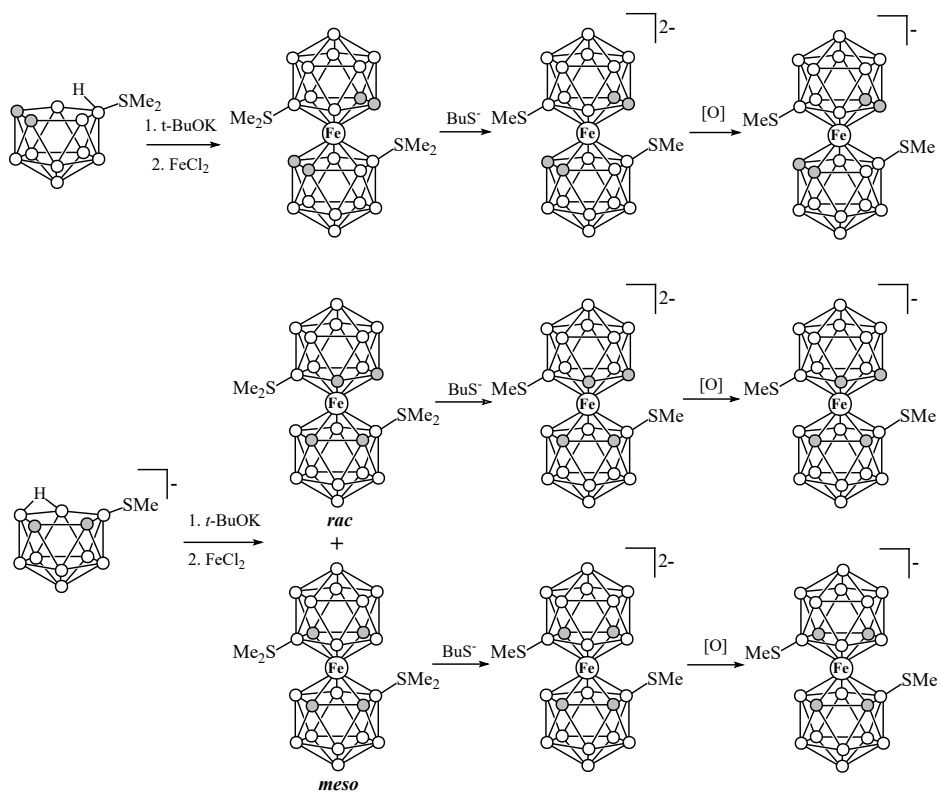


Схема 3.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10331.

Публикации по гранту

[1] Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Bregadze V.I., RSC Adv., 2016, submitted.

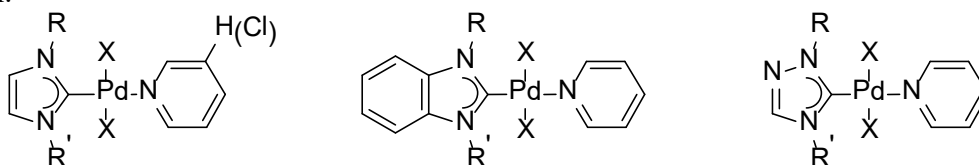
[2] Ануфриев С.А., Ерохина С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.

## Природа активных центров при катализе реакции Хека комплексами палладия на основе *N*-гетероциклических карбенов

*Астахов А.В., Хазипов О.В., Черненко А.Ю., Пасюков Д.В., Чернышев В.М.*

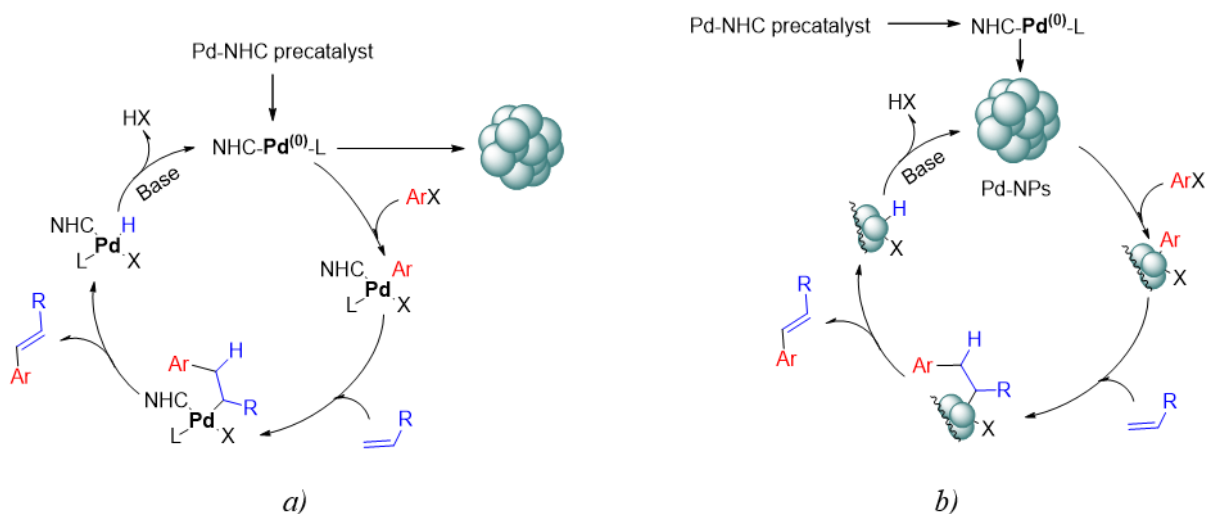
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Просвещения 132, г. Новочеркасск, 346428; эл. почта: chern13@yandex.ru

В последние годы широкое распространение в качестве катализаторов реакции Хека получили комплексы палладия с *N*-гетероциклическими карбенами (Pd-NHC). Значительное внимание в качестве прекатализаторов реакций кросс-сочетания привлекают Pd-NHC комплексы PEPPSI-типа (рисунок 1), которые хорошо себя зарекомендовали вследствие простоты получения и высокой устойчивости.



**Рисунок 1.** Структуры исследованных в данной работе Pd-NHC комплексы PEPPSI-типа.

Несмотря на большое распространение этих комплексов в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания, механизм катализа реакции Хека этими комплексами до сих пор остается дискуссионным. Комплексы Pd<sup>(0)</sup>-NHC довольно устойчивы в растворе, поэтому в литературе широко распространено мнение, что молекулярные комплексы Pd<sup>(0)</sup>-NHC являются активными центрами в каталитическом цикле реакции Хека. Однако в ряде работ при катализе Pd-NHC комплексами в условиях реакции Хека фиксировалось образование наночастиц палладия. Во многих публикациях образование наночастиц палладия рассматривается лишь как побочный процесс деградации Pd<sup>(0)</sup>-NHC комплексов, хотя ряд авторов считает, что именно наночастицы палладия, а не молекулярные комплексы Pd<sup>(0)</sup>-NHC участвуют в каталитическом цикле (рис. 2а). Таким образом, нельзя исключать альтернативный механизм катализа Pd-NHC комплексами, заключающийся в предварительной деструкции этих комплексов с образованием кластеров и наночастиц палладия, которые являются активными формами катализатора (рис. 2б).



**Рисунок 2.** Общепринятый (а) и альтернативный (б) механизм катализа реакции Мизороки-Хека в присутствии Pd-NHC прекатализаторов

Цель настоящей работы заключалась в установлении природы каталитически активных частиц (Pd<sup>(0)</sup>-NHC или наночастицы Pd<sup>(0)</sup>) в реакции Мизороки-Хека при катализе широко применяемыми Pd-PEPPSI комплексами палладия (рис. 2)

При высокой температуре (140 °С) проведения модельной реакции Хека выходы продуктов реакции зависят от природы ННС-лиганда незначительно, при уменьшении температуры до 120 °С и тем более до 60 °С влияние природы ННС-лиганда на выход продукта становится более выраженной и увеличивается в ряду  $\text{NHC} = \text{benzimidazolium} \leq 1,2,4\text{-triazolium} < \text{imidazolium}$ . На выход также влияет природа заместителей у атомов азота карбенового лиганда, введение в молекулу ННС-лиганда арила или *трет*-бутильной группы приводит к существенному снижению выхода продукта кросс-сочетания. Природа галогена X в исследуемых комплексах Pd-(NHC)X<sub>2</sub>-Ru также оказывает влияние на выходы, это влияние наиболее ярко проявляется при проведении реакции при температуре 60 °С. Активность комплексов увеличивается в ряду X = Cl < Br < I.

При проведении рециклинга катализатора в реакции Хека при 60 °С путем введения новой порции реагентов, наблюдается постепенный рост конверсии PhI. Особенно хорошо этот эффект виден для комплексов, содержащих в молекуле ННС-лиганда объемные арильную или трет-бутильную группы. В присутствии этих комплексов реакция начинает протекать с хорошими выходами только после одного-двух циклов, а после второго выходы выравниваются.

Проведением отдельных экспериментов (ТЕМ, кинетические эксперименты и др.) нами показано, что скорость реакции Хека, протекающая в присутствии ННС-комплексов, определяется способностью к разложению этих комплексов до наночастиц в условиях реакции. После разложения ННС-комплексов до наночастиц реакция протекает аналогично реакции, катализируемой наночастицами из ацетата палладия.

Эффект ННС-лигандов (изученных в данной работе) для стабилизации наночастиц в условиях реакции Хека при 60 °С не очевиден, однако введение в реакционную массу дополнительного количества ННС-пролиганда стабилизация наночастиц становится существенной и сравнима со стабилизирующим эффектом солей тетрабутиламмония.

Следует также отметить, что наночастицы палладия, генерированные из ацетата палладия проявляют высокую активность на начальном этапе реакции, тогда как при длительном использовании каталитической системы (рециклинг, проведение длительных реакций с малореакционноспособными реагентами) наночастицы, генерированные из Pd-NHC комплексов, проявляют бóльшую активность. Снижение скорости реакции в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>, очевидно, связано с непрерывным ухудшением качества активных наночастиц вследствие их агломерации и выведения Pd из процесса в виде неактивной палладиевой черни. В случае проведения реакции Хека в присутствии Pd-PEPPSI-NHC комплексов, активные наночастицы образовались постепенно и поэтому подвергались процессам агломерации меньше времени, что в конечном итоге может способствовать сохранению активных наночастиц в бóльших концентрациях по сравнению с бастроразлагаемыми предшественниками наночастиц палладия.

Таким образом, в условиях реакции Мизороки-Хека комплексы Pd-PEPPSI-NHC распадаются с разрывом связи Pd-C<sub>(NHC)</sub> и выделением так называемых «ligand-free» форм Pd<sup>(0)</sup>, которые являются каталитически активными центрами. Изменением структуры Pd-NHC можно регулировать скорость высвобождения каталитически активных форм палладия. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизма реакции Хека Pd-NHC комплексами и разработки эффективных и устойчивых во времени каталитических систем.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00078.

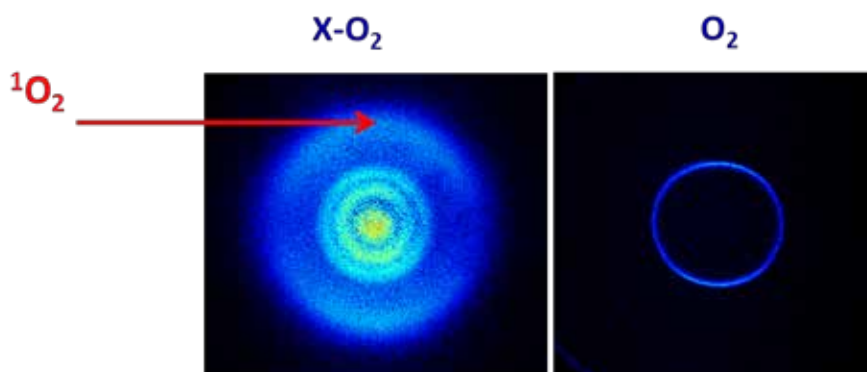
## Газофазный подход к изучению элементарных процессов гетерогенного фотокатализа

*Бакланов А.В., Богомолов А.С., Кочубей С.А., Богданчиков Г.А., Ершов К.С.*

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
ул Институтская 3, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: baklanov@kinetics.nsc.ru

Получение водорода для водородной энергетики с помощью фотокаталитического расщепления воды с использованием солнечного излучения, очистка воды и воздуха от органических примесей, самоочистка и самостерилизация поверхностей, синтез веществ без использования вредных для окружающей среды реагентов (“зеленая химия”, например, восстановление  $\text{CO}_2$  водой с образованием  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ ) – эти и другие практические приложения определяют большой интерес исследователей к проблемам фотокатализа. В качестве фотокатализатора в настоящее время преимущественно используется полупроводник двуокись титана  $\text{TiO}_2$ . Одно из перспективных направлений в фотокатализе связано с использованием изолированных центров на основе оксида титана с ненасыщенной координацией (single site catalysts). На большом количестве примеров показано, что это позволяет реализовать протекание с высокой эффективностью необычных фотокаталитических процессов, где массивные фотокатализаторы менее эффективны. Для целенаправленного формирования эффективных фотокаталитических систем необходимо знание механизма фотокаталитического процесса, в том числе механизма фотогенерации высокоактивных интермедиатов, определяющих процесс фотокатализа на двуокиси титана. Образующиеся при этом супероксид анион  $\text{O}_2^-$ , синглетный кислород  $^1\text{O}_2$ , перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидроксильный радикал  $\text{OH}$ , а также “дырка”, согласно существующим представлениям, и являются теми реакционными интермедиатами, которые обеспечивают окисление практически любых органических молекул преимущественно до двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  и воды. Изучение элементарных гетерогенных фото процессов, приводящих к фотогенерации таких интермедиатов и является целью данного проекта.

Ранее нами установлено «драматическое» влияние слабосвязанного окружения на фото процессы в молекулярном кислороде. Установлено это с помощью техники визуализации карт скоростей (velocity map imaging) фотофрагментов. На рис. 1 показан пример такого влияния, показывающий в том числе появление канала фотогенерации синглетного кислорода.



**Рис. 1.** Показан пример карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотовозбуждении слабосвязанных комплексов кислорода  $\text{X-O}_2$  ( $\text{X}$ =изопрен  $\text{C}_5\text{H}_8$ ) в сравнении с индивидуальной молекулой  $\text{O}_2$ . Наблюдается как многократное, на порядки величины, увеличение сечение поглощения фотона в комплексе  $\text{X-O}_2$ , так и появление новых каналов генерации активных форм кислорода, в том числе синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ .



Установлено, что генерация  $^1\text{O}_2$  в комплексах с различными X происходит в результате супрамолекулярного двойного спин-флип перехода с участием молекулы окружения кислорода (Baklanov et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 28565 (2015) и работа [1]). Этот механизм является универсальным и мы предполагаем, что именно этот процесс возбуждения адсорбированного кислорода (точнее комплекса X-O<sub>2</sub>, X=поверхность TiO<sub>2</sub>) приводит к фотогенерации синглетного кислорода на фотокатализаторе. Нами также выполнены квантово-химические расчеты для пары TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, которые показали, что синглетный кислород взаимодействует без активационного барьера с TiO<sub>2</sub>, образуя ранее неизвестное устойчивое соединение TiO<sub>4</sub>. Возможно, что именно это соединение отвечает за высокую фотокаталитическую активность в процессе восстановления CO<sub>2</sub> до метана недавно синтезированной «богатой кислородом» модификации двуокиси титана (Tan et al., *Chem. Commun.*, 50, 6923 (2014)). Нами установлено наличие «конического пересечения» между триплетным и синглетным электронными состояниями пары TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, которое определяет высоту активационного барьера для генерации TiO<sub>4</sub> из основного электронного состояния пары TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (работа отправлена в печать). Также выполнены эксперименты по фотогенерации окислов титана и вольфрама при фоторазложении летучих соединений титана и вольфрама в молекулярном пучке (работа отправлена в печать), что необходимо далее для генерации комплексов этих оксидов с кислородом и изучения методом визуализации карт скоростей реакционных интермедиатов, образующихся из этих комплексов при фотокатализе.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10024.

Публикации по гранту

[1] Богомолов А.С., Кочубей С.А., Бакланов А.В., *Chem. Phys. Lett.*, 53, 661 (2016). (doi: 10.1016/j.cplett.2016.08.059).

## Генеративные топографические карты (GTM) в предсказательной картографии пространств химических соединений и материалов

*Баскин И.И.<sup>1,2</sup>, Варнек А.А.<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 2; эл. почта: baskin@polly.phys.msu.ru

<sup>2</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, ФГАОУ ВПО «Казанский федеральный университет», Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

<sup>3</sup> Страсбургский университет, Франция, 67000, г. Страсбург, ул. Блеза Паскаля, 4

Анализ, визуализация, картирование и навигация по многомерному химическому пространству, представляющему структуры и свойства химических соединений и материалов, является новым и очень перспективным подходом к их направленному дизайну. Получаемые графические диаграммы позволяют обобщить накопленные результаты многочисленных экспериментов.

В ходе выполнения гранта РНФ мы разработали эффективный подход к анализу и визуализации больших объемов данных по структурам и свойствам химических соединений и материалов на основе инкрементного метода генеративных топографических карт (GTM) [1]. В этом случае любой химический объект (химическое соединение либо материал) представляется в виде точки в многомерном химическом пространстве. В рамках этого подхода совокупность точек, соответствующих имеющимся данным, аппроксимируется при помощи двухмерного гладкого многообразия (manifold), которое можно наглядно представить в виде гибкого листа, «летающего» в пространстве данных. Отображаемые на него данные могут быть использованы для построения карт взаимного расположения химических объектов в пространстве. Данная процедура эффективно может быть применена для обработки больших объемов данных по структурам и свойствам химических объектов, причем получающиеся при этом карты обладают высокой информативностью. Они могут быть использованы как для анализа имеющихся данных, так и для направленного поиска новых химических соединений либо материалов с заранее заданными свойствами. Кроме того, разработанный подход позволяет эффективно осуществлять сравнительный анализ наборов данных, что было нами продемонстрировано на примере сравнения больших библиотек химических соединений [1].

Опираясь на метод генеративных топографических карт, нами разработаны способы построения «ландшафтов активности», которые позволяют представить зависимости «структура-свойство» для химических соединений и материалов в виде топографической карты, описывающей рельеф местности [2]. В «ландшафтах активности» «горы» соответствуют высокоактивным соединениям (либо материалам), а «низины» - низкоактивным. В этом случае «подъем вверх» соответствует модификациям химических структур, ведущим к повышению моделируемой активности. Проецирование новых химических соединений либо материалов на построенный «ландшафт» позволяет осуществлять прогнозирование их свойств. Это дает возможность проводить виртуальный скрининг предварительно сформированных библиотек с целью дизайна новых химических соединений либо материалов с заданными свойствами. Надежность такого прогноза можно оценивать, оценивая удаленность соответствующих им точек от построенного с помощью метода GTM гибкого многообразия путем вычисления статистической характеристики - логарифма функции правдоподобия. Таким образом, применение «ландшафтов активностей» позволяет осуществить переход от описательной картографии химического пространства, осуществляемого с помощью стандартного метода генеративных карт, к предсказательной. Разработанная методология опробована на примерах анализа комплексонов ионов металлов, ингибиторов ферментов, а также моделирования физико-химических свойств органических соединений [2].

Как дальнейшее развитие этой тематики, нами разработана модификация метода GTM, которая позволяет осуществлять согласованное построение гладких многообразий одновременно в двух пространствах – пространстве описывающих химические соединения либо материалы дескрипторов

и в пространстве моделируемых свойств [3]. Разработанный подход был назван Stargate GTM, поскольку общее латентное пространство позволяет, подобно «звездным воротам» (star gates), осуществлять переходы между этими пространствами. Переход из пространства дескрипторов в пространство свойств позволяет осуществлять одновременное прогнозирование целого набора свойств для химических соединений и материалов, а переход в обратном направлении – дизайн новых химических соединений и материалов, обладающих заранее заданным набором свойств. Дизайн может осуществляться либо путем нахождения областей химического пространства, которые должны содержать искомые химические соединения с заданными свойствами, что позволяет проводить виртуальный скрининг, либо путем непосредственной генерации структур новых химических соединений. Разработанная методология была апробирована на примере анализа химического пространства биологически-активных органических соединений, действующих на набор фармакологически-значимых биологических рецепторов [3].

Дальнейшее развитие методологии предполагает ее распространение на анализ пространств химических реакций, кристаллических и полимерных материалов. Кроме того, предполагается осуществить интеграцию генеративных топографических карт с методологией нейронных сетей и «глубокого обучения» [4].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-43-00024.**

Публикации по гранту

[1] Gaspar H.A., Baskin I.I., Marcou G., Horvath D., Varnek A., J. Chem. Inform. Model., 2015, 55, 84 (doi: 10.1021/ci500575y).

[2] Gaspar H.A., Baskin I.I., Marcou G., Horvath D., Varnek A., Mol. Inform., 2015, 34, 348 (doi: 10.1002/minf.201400153).

[3] Gaspar H.A., Baskin I.I., Marcou G., Horvath D., Varnek A., J. Chem. Inform. Model., 2015, 55, 2403 (doi: 10.1021/acs.jcim.5b00398).

[4] Baskin I.I., Tetko I.V., Winkler D., Exp. Op. Drug Disc., 2016, 11, 785 (doi: 10.1080/17460441.2016.1201262).

## Замедление кристаллизации капель воды на силиконовой резине при низких отрицательных температурах

*Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119071; эл. почта: jlexarus@yandex.ru

В последнее время в энергетике растет применение изоляторов на основе полимерных материалов, что связано с их неоспоримым преимуществом перед стеклянными и фарфоровыми изоляторами. Основной проблемой эксплуатации полимерных изоляторов в условиях низких отрицательных температур является их обледенение, что приводит к колоссальным потерям электроэнергии при её транспортировке и к возможности повреждения элементов воздушных линий электропередач (ВЛЭП), что существенно сказывается на стоимости электроэнергии.

Данная проблема крайне актуальна для таких стран, как Россия, Канада, Норвегия, Финляндия, Швеция, США и др., что связано с протяженными сетями ВЛЭП и с тяжелыми погодными условиями.

Для снижения потерь электроэнергии, связанных стоками утечки и обледенением изоляторов, нами были разработаны методы модификации поверхности полимерных полидиметилсилоксановых изоляторов. Предложенные методы основаны на лазерном текстурировании поверхности полимера, с последующим нанесением гидрофобного агента. Получаемые материалы обладают супергидрофобными свойствами, что существенно понижает и токи утечки, и адгезионную прочность контакта лёд/подложка [1-3], а также снижает долю гетерогенного механизма нуклеации в массовой кристаллизации капель воды на таких подложках. Совокупность этих свойств позволяет рассматривать супергидрофобные поверхности в качестве перспективных энергосберегающих противообледенительных материалов.

В данной работе для оценки противообледенительных свойств материалов исследовались статистики кристаллизации ансамблей капель воды на различных подложках. Были проведены сравнительные исследования для трех типов материалов – немодифицированный заводской образец полидиметилсилоксановой (ПДМС) резины, ПДМС резины с лазерно-текстурированной поверхностью и текстурированной ПДМС резины с нанесенным слоем гидрофобного агента. Для построения статистики кристаллизации измерялись времена задержки кристаллизации индивидуальных переохлажденных капель воды в ансамбле сидящих на подложке из исследуемого материала капель, при выбранной отрицательной температуре.

Эксперимент проводился при температурах:  $-10$ ,  $-15$  и  $-18^{\circ}\text{C}$ , в насыщенных водяных парах. Наибольшее время задержки кристаллизации капель воды соответствовало текстурированной резине с нанесенным гидрофобным агентом – функциональным фторсиланом (до 67 часов при  $-15^{\circ}\text{C}$  и до 42 часов при  $-18^{\circ}\text{C}$ ). Текстурированная резина без нанесенного гидрофобного агента показала наименьшее время задержки кристаллизации: при  $-18^{\circ}\text{C}$  до 9 часов, при  $-15^{\circ}\text{C}$  до 25 часов. Времена кристаллизации капель на немодифицированной резине оказались выше времен, полученных на текстурированной резине, но ниже соответствующих значений для резины, модифицированной текстурированием и гидрофобизацией.

Уменьшение времени задержки кристаллизации текстурированной резины в сравнении с немодифицированной резиной мы связываем с низкой механической стойкостью текстуры, получающейся при лазерной обработке. Капиллярные силы, возникающие при контакте водных сред с такой поверхностью, приводят к самопроизвольному удалению наноразмерных элементов текстуры с поверхности. При агрегации в жидкой среде такие элементы формируют дополнительные центры гетерогенной кристаллизации. Нанесение фтороксисиланов с тремя терминальными оксиметильными группами на поверхность текстурированной ПДМС резины, содержащей силанольные группы, приводит, с одной стороны, к химической адсорбции фтороксисилана и соответствующему снижению поверхностной энергии. С другой стороны, молекулы фтороксисилана, связываясь с другими, ранее адсорбированными молекулами гидрофобного агента, выполняют

армирующую роль для текстурированного слоя в целом, связывая отдельные элементы текстуры. Последний фактор является определяющим при снижении количества центров гетерогенной нуклеации и способствует значительному увеличению времени задержки кристаллизации за счет супергидрофобного состояния поверхности.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01076.**

Публикации по гранту

- [1] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Доклады АН, Сер. хим., 2014, 459, 702 (doi: 10.7868/S0869565214360122).
- [2] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Langmuir, 2014, 30, 12596 (doi: 10.1021/la503447f).
- [3] Ganne A.A., Lebed V.O., Gavrilov A.I., Colloids Surf., A, 2016, 499, 150 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.019).
- [4] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 19500 (doi: 10.1021/acsami.5b06217).
- [5] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., Ganne A.A., Corr. Sci., 2016, in press (doi: 10.1016/j.corsci.2016.08.019).
- [6] Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., J. Electrochem. Soc., 2016, 163, C659 (doi: 10.1149/2.06781610jes).
- [7] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 3131 (doi: 10.1039/C5CP06988B).
- [8] Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B., Appl. Surf. Sci., 2015, 332, 513 (doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.202).
- [9] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A., Appl. Surf. Sci., 2016, 379, 111 (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.056).
- [10] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Colloids Surf., A, 2015, 481, 167 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.003).

## Новые сенсibilизаторы для фотодинамической антибактериальной терапии: синтез и исследование антимикробной активности

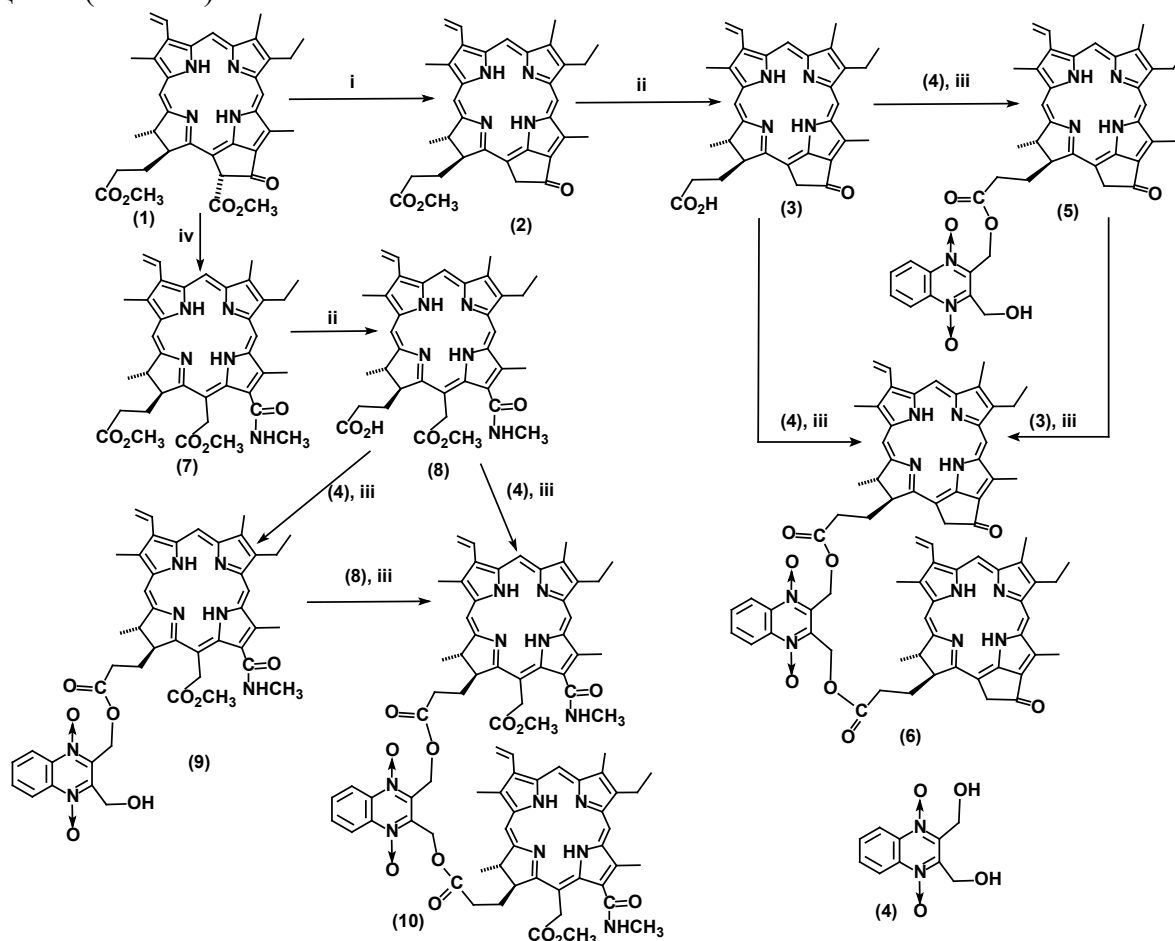
*Белых Д.В.*<sup>1</sup>, *Худяева И.С.*<sup>1</sup>, *Старцева О.М.*<sup>1</sup>, *Кустов А.В.*<sup>2</sup>, *Гарасько Е.В.*<sup>3</sup>, *Криштон В.В.*<sup>3</sup>,  
*Венедиктов Е.А.*<sup>2</sup>, *Кручин С.О.*<sup>2</sup>, *Макаров В.В.*<sup>2</sup>, *Березин Д.Б.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; эл. почта: belykh-dv@mail.ru

<sup>2</sup>НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета 153000 Россия, Иваново, Шереметевский пр., 7

<sup>3</sup>Ивановская государственная медицинская академия

Производные хлорофилла *a* перспективны как антибактериальные фотосенсibilизаторы (ФС). Усиление фотоиндуцированной антибактериальной активности может быть достигнуто за счет внедрения на периферию макроцикла катионных групп (способствует усилению взаимодействия с клеточными оболочками грамм-отрицательных бактерий) и фрагментов антибиотика диоксилина (за счет прооксидантных N-оксидных группировок и, возможно, специфических взаимодействий с бактериями). В настоящей работе на основе метилфеофорбида *a* (**1**) синтезирован ряд хлоринов с диоксилиновым фрагментом в различных положениях (Схема 1), а также ряд катионных хлоринов на основе (**7**), отличающихся количеством катионных групп и их расположением на периферии макроцикла (Схема 2).



i: коллидин, кипячение 40 мин; ii: 30% HCl-ацетон, комн. темп., 12 ч; iii: 2-хлор-N-метилпиридиний йодид, 4-диметиламинопиридин, толуол, кипячение 1-3 ч; iv: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/ТГФ, комн. темп., 3 ч.

Схема 1

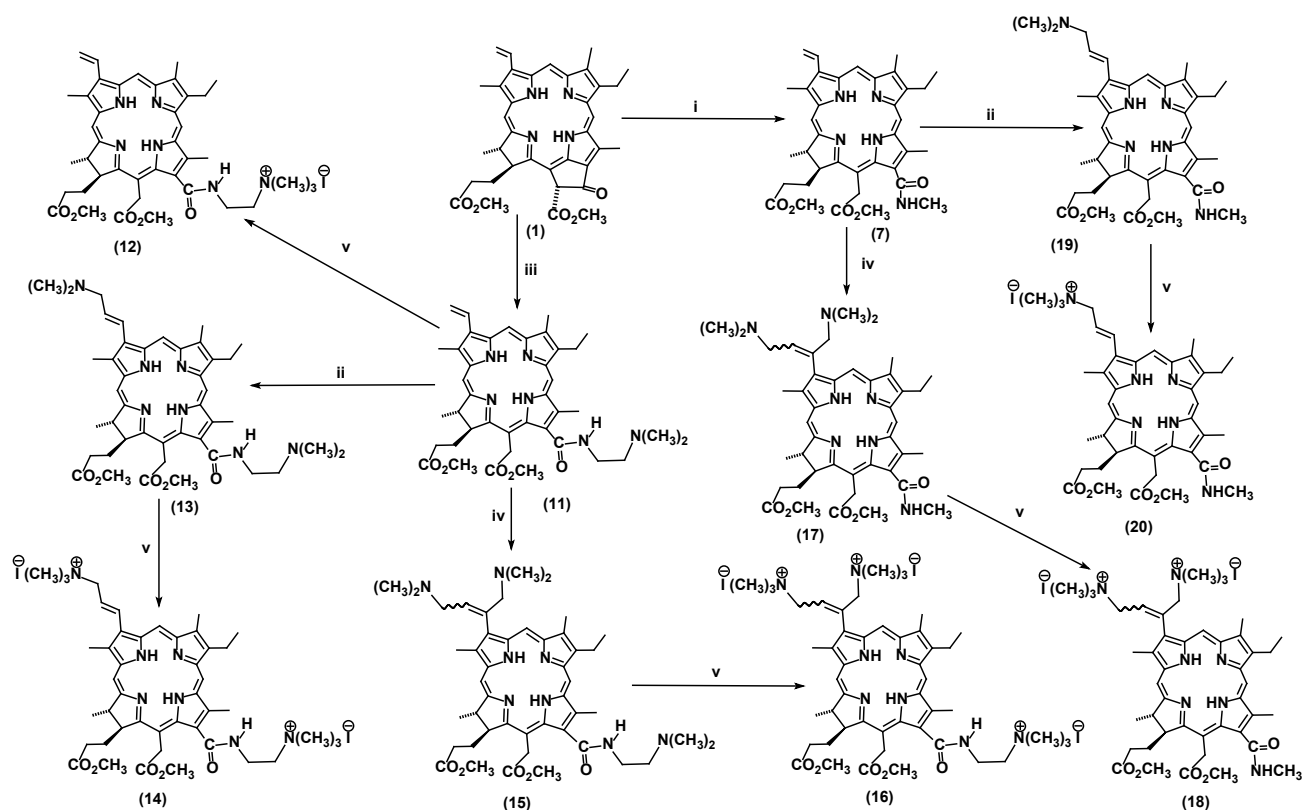


Схема 2

i:  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O/ТГФ}$ , комн. темп., 3 ч; ii:  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]^+\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , комн. темп., 12 ч; iii,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , комн. темп.; iv:  $\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $\text{AcOH-ТГФ}$ , кипячение 30 мин.; v:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , комн. темп.

Выполнена оценка фотоиндуцированных антибактериальных свойств соединений и их темновой токсичности в отношении клеток крови. Показано, что цитотоксичность потенциальных ФС снижается при переходе от катионных производных к диоксидиновым конъюгатам по мере снижения числа катионных групп в ряду макрогетероциклов:  $(16) \geq (14) > (12) > (9)$ . Все изученные соединения обладают фотоиндуцированной антибактериальной активностью в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грам-отрацательных (*Escherichia coli*) бактерий, а также грибов (*Candida albicans*). Максимальное фотодинамическое действие на *Staphylococcus aureus* уже при концентрации  $10^{-4}$  моль/л оказывают соед. (9) и (12), остальные в этих условиях обладают уже темновой токсичностью. Против *Candida albicans* все рассматриваемые соединения дают уже темновой антимикробный эффект, усиливающийся при облучении. Только соед. (9) и только на свету является эффективным в отношении более резистентных грамм-отрацательных бактерий при концентрации ФС  $10^{-4}$  моль/л, тогда как при ее увеличении до  $10^{-3}$  моль/л все изученные соединения проявляют уже не только фотодинамический эффект, но и темновую токсичность.

Полученные соединения являются индивидуальными и достаточно недорогими веществами. В водных, неводных и биологических средах они с хорошим квантовым выходом генерируют активные формы кислорода и уничтожают патогенную микрофлору. Обнаруживают достаточную для клинического использования способность к пассивному транспорту через мембраны клеток млекопитающих и бактерий.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-00096.

## Молекулярная подвижность нитроксильных радикалов в гребнеобразных ЖК полимерах и определение их параметра порядка методом ЭПР

*Богданов А. В., Бобровский А. Ю., Воробьев А. Х., Шибяев В. П.*

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, д. 1/3, 119991, Москва  
e-mail: avbgdn@gmail.com

Разработка методов определения микроскопических характеристик частично упорядоченных сред, является важной задачей материаловедения, поскольку получаемая информация о структуре и подвижности молекул в этих веществах необходима для направленного синтеза материалов с заданными макроскопическими свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению характеристик ориентационной упорядоченности и молекулярной подвижности гребнеобразных жидкокристаллических полимеров методом спинового зонда. Этот метод заключается в том, что в изучаемый материал вводится добавка стабильного свободного радикала, используемого в качестве молекулярного зонда. В связи с ярко выраженной анизотропией магнитных свойств используемых радикалов, проявляющейся в их спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), подобные зонды оказываются чувствительными к упорядоченности материала, а также к характеристикам вращательных движений молекул в изучаемых средах. Химические структуры жидкокристаллических полимеров и зондов, используемых в настоящей работе, представлены на рис. 1.

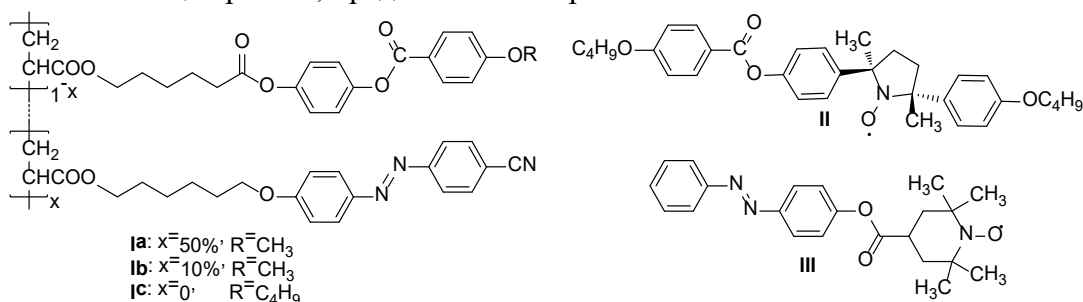


Рис. 1. Химические структуры жидкокристаллических полимеров (I) и спиновых зондов (II, III), используемых в настоящей работе.

Количественные структурные и молекулярно-динамические характеристики изученных материалов были получены путём численного моделирования экспериментальных спектров ЭПР зондов. К таким характеристикам относятся: ориентационные параметры порядка молекул зондов, амплитуды и характерные времена вращательных движений. Качество моделирования проиллюстрировано на рис. 2.

Было установлено, что вращательные движения молекул в изученных материалах происходят по двум различным механизмам. При температурах ниже и вблизи температуры стеклования полимеров в спектрах ЭПР проявляются квазилибрации, то есть быстрые, ограниченные по амплитуде повороты молекул внутри клетки матрицы. При более высоких температурах наблюдаемые движения молекул согласуются с моделью вращательной диффузии с характерными временами вращательной корреляции  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  с.

Путём численного анализа угловых зависимостей спектров ЭПР зондов в ориентированных образцах полимеров, были определены ориентационные параметры порядка этих сред в различных фазовых состояниях. Полученные параметры порядка сравнивали с соответствующими величинами, полученными оптическими методами. Была выявлена зависимость измеряемых величин ориентационных параметров порядка от выбора спинового зонда. Для фотохромных ЖК полимеров, содержащих азобензольные группы, была измерена эволюция ориентационной функции распределения молекул зонда в ходе ориентации мезогенных и фотохромных групп полимеров под действием света.



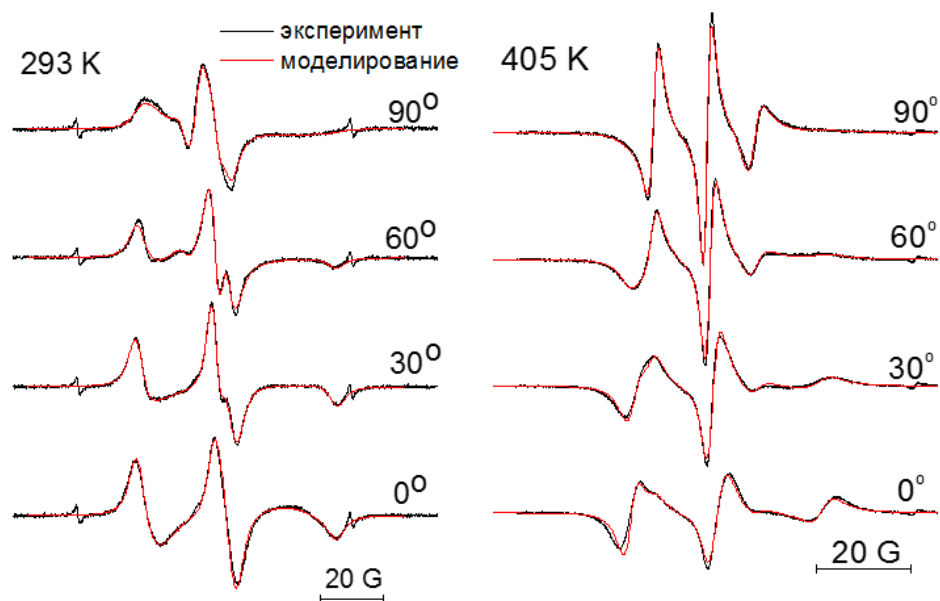


Рис. 2. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры ЭПР спинового зонда **II** в жидкокристаллическом полимере **Ic** в стеклообразной (293 К) и смектической А (405К) фазах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00379

## Жидкокристаллические гребнеобразные фоточувствительные триблок-сополимеры: синтез, самоорганизация и процессы фотоориентации

*Бойко Н.И.<sup>1</sup>, Бугаков М.А.<sup>1</sup>, Пирязев А.А.<sup>2</sup>, Затров И.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр.3, г. Москва, 119991; эл. почта: boiko2@mail.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, стр.51, г. Москва, 119991

В последнее десятилетие уделяется значительное внимание синтезу и исследованию свойств жидкокристаллических (ЖК) фоточувствительных блок-сополимеров различного строения, что вызвано поиском новых материалов для бурно развивающихся областей техники: микроэлектроники, фотоники, голографии. Такие полимеры характеризуются способностью к самоорганизации, формированию периодических упорядоченных наноструктур в сочетании с анизотропией физических свойств, характерных для жидких кристаллов. Под воздействием электромагнитных полей, супрамолекулярная структура таких полимеров легко модифицируется, что приводит к резкому изменению их физико-химических свойств, включая оптические характеристики.

В работе предложен подход к макромолекулярному дизайну фоточувствительных азобензолсодержащих симметричных полностью ЖК триблок-сополимеров акрилового ряда различной молекулярной массы [1], основанный на методе псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ-полимеризация), с последующим проведением полимераналогичной реакции азосочетания. Данный подход позволил расширить возможности метода псевдоживой радикальной полимеризации, исключив ингибирование растущих цепей азобензольными фрагментами и синтезировать фоточувствительные симметричные ЖК блок-сополимеры различного состава, содержащие мезогенные фенилбензоатные (Ph) и фотохромные азобензольные (Azo) группы, а также модельные статистический сополимер и гомополимер (Рис.1)

### Фоточувствительные ЖК блок-сополимеры

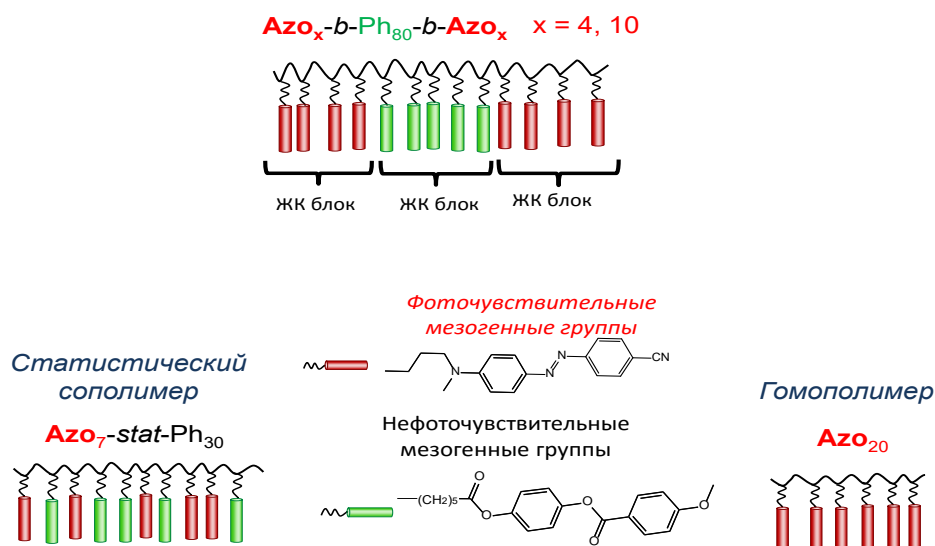


Рис.1 Химическая структура азобензолсодержащих полимеров, исследованных в работе (x-степень полимеризации).

Все синтезированные в работе полимеры демонстрируют разнообразие их фазового поведения: гомополимер образует смектическую А фазу (SmA), статистический сополимер и блок-сополимер

$Azo_4$ -b- $Ph_{80}$ -b- $Azo_4$  образуют нематическую мезофазу (N). В тоже время в блок-сополимере  $Azo_{10}$ -b- $Ph_{80}$ -b- $Azo_{10}$  реализуется микрофазоворазделенная морфология, в которой азобензолсодержащие субблоки образуют смектические микрофазы, окруженные непрерывной нематической матрицей, состоящей из фенилбензоатных субблоков (Рис.2а).

Рассмотрена взаимосвязь между молекулярной структурой синтезированных полимеров и их фотооптическими свойствами в тонких пленках [2]. Представлены результаты исследования фотоориентационных процессов (Рис 2б), происходящих в аморфизованных и ЖК (отожжённых) пленках полимеров под действием поляризованного света ( $\lambda = 546$  nm).

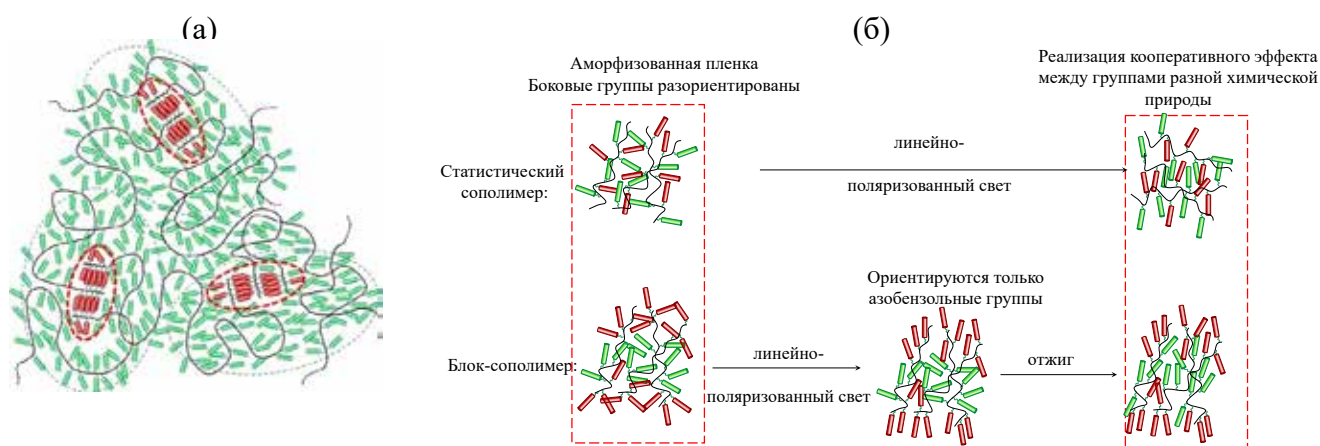


Рис.2. Модель микрофазоворазделенной структуры триблок-сополимера  $Azo_{10}$ -b- $Ph_{80}$ -b- $Azo_{10}$  (а) и схема фотоориентационных процессов в пленках статистического и блок-сополимера  $Azo_{10}$ -b- $Ph_{80}$ -b- $Azo_{10}$  (б).

Показано, что фотоориентационные процессы в аморфизованных пленках блок-сополимера  $Azo_{10}$ -b- $Ph_{80}$ -b- $Azo_{10}$  и гомополимера полностью обратимы и могут проводиться циклически без потери эффективности, что не наблюдается для пленок статистического сополимера. Установлено, что для аморфизованных пленок блок-сополимера, в отличие от статистического сополимера, при фотоориентации не характерен кооперативный эффект т.е. азобензольные группы ориентируются под действием света независимо от нефоточувствительных фенилбензоатных звеньев (Рис.2б). Однако, отжиг фотоориентированного образца блок-сополимера приводит к «подстройке» фенилбензоатных групп под ориентацию азобензольных фрагментов. Если затем изменить направление плоскости поляризации света на перпендикулярное и продолжить облучение пленки, то это позволяет изменить ориентацию азобензольных групп в желаемом направлении и получить образец с, например, взаимно перпендикулярной ориентацией азобензольных и фенилбензоатных мезогенных групп. Такое адресное изменение локальных свойств отдельных субблоков позволяет рассматривать изученные фоточувствительные ЖК триблок-сополимеры как основу для создания перспективных фотоуправляемых материалов, применяемых в фотонике и голографии.

**Благодарность** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00379

Публикации по гранту

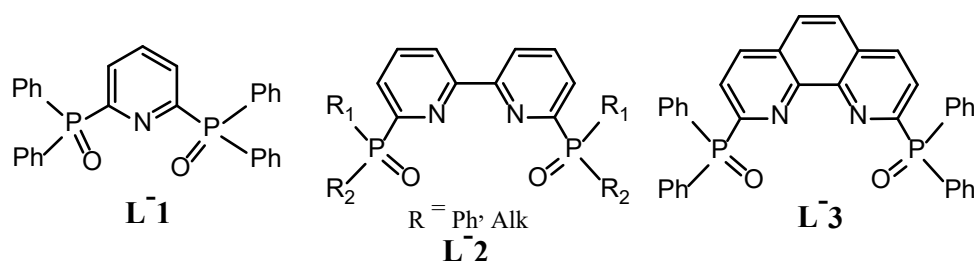
- [1] Boiko N. I., Bugakov M. A., Chernikova E. V., Piryazev A. A., Odarchenko Ya. I., Ivanov D. A., Shibaev V. P., Polym. Chem., 2015, 6, 6358–6371 (doi: 10.1039/c5py00555h).  
 [2] Bugakov M., Boiko N., Shibaev V., J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2016, doi: 10.1002/polb.24063.

## Гетероциклические фосфиноксиды для связывания f-элементов: синтез и комплексообразование

*Борисова Н.Е., Коротков Л.А., Бакаев С.Е., Решетова М.Д., Харчева А.В., Сумянова Ц.Б., Калмыков С.Н.*

Московский государственный Университет, химический факультет, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991; эл.почта: Borisova.nataliya@gmail.com

Выделение минорных актинидов (МА) из отходов переработки отработанного ядерного топлива одна из важных фундаментальных задач при создании замкнутого ядерного топливного цикла. Селективное извлечение МА осложняется одновременным высоким содержанием трехвалентных лантанидов, обладающих схожими химическими свойствами. В данной работе мы предложили новый тип гибридных жестких-мягких N,O-лигандов для разделения МА и лантаноидов в отходах топлив с высокими степенями выгорания.



**Рис. 1.** Структуры предложенных N,O-лигандов

Нами были предложен и теоретически обоснован синтез пиридил (**L-1**), 2,2'-бипиридил (**L-2**) и фенантролиндифосфиноксидов (**L-3**) (рис. 1), проведена разработка методов синтеза указанных производных и изучено их комплексообразование по отношению к ионам лантаноидов и актиноидов. Комплексы лигандов **L-2** и **L-3** с лантаноидами (La ... Lu) имеют стехиометрию 1:1 вне зависимости от природы противоиона в кристалле и в растворе согласно PCA и данным изомолярных серий. По данным PCA ион f-элемента координируется в N,N',O,O'-псевдополости лиганда. Согласно данным измерения люминесценции в растворе комплексов европия с тетраденатными лигандами, содержащими NO<sub>3</sub>-противоион, не происходит дополнительной координации молекул воды с ионом металла.

По данным первых тестовых экстракционных экспериментов при разделении пары Am<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> в азотнокислых средах (1-5M HNO<sub>3</sub>) лиганд **L-1** демонстрирует умеренную селективность (SF<sub>Am/Eu</sub> 2.5) при извлечении в нитробензол. Для 2,6-пиридинбис(дифосфиноксида) селективность несколько превышает значения для диамидных производных 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты – других гибридных жестких-мягких N,O-лигандов предложенных ранее для разделения МА.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10451.

Публикации по гранту:

[1] N.E. Borisova, A.A. Kostin, E. Kirichenko, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.V. Belova, B.F. Myasoedov Eur.J.Inorg.Chem. 2017, в печати.

## Новый путь взаимодействия донорно-акцепторных циклопропанов с альдегидами под действием GaCl<sub>3</sub>

*Борисов Д.Д., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: [fantom-321@yandex.ru](mailto:fantom-321@yandex.ru)

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) широко используются в органическом синтезе для получения различных карбо- и гетероциклических соединений, включая некоторые природные соединения и их аналоги. В данных трансформациях ДАЦ обычно выступают в качестве синтетических эквивалентов 1,3-дипольных ионов. Другие возможные направления трансформаций ДАЦ, как правило, имеют значительные ограничения для применения в органическом синтезе.

В ходе исследования реакций ароматических альдегидов с ДАЦ в присутствии безводного GaCl<sub>3</sub> нами были открыты новые направления их химических трансформаций, позволяющие конструировать различные замещенные индены и конденсированные оксагетероциклы<sup>[1]</sup>.

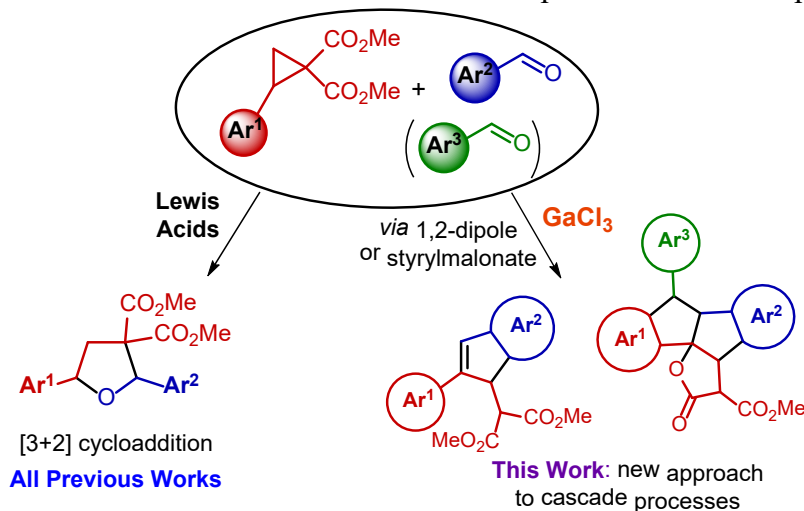


Схема 1. Новый тип взаимодействия ДАЦ с альдегидами

Проведено детальное исследование механизма протекающих процессов, ключевой стадией которых является генерирование 1,2-дипольного иона из ДАЦ или изомерных им стирималонатов, а также проведена химическая модификация полученных продуктов.

Таким образом, на основе реакций ДАЦ и изомерных им стирималонатов с ароматическими альдегидами под действием трихлорида галлия нами разработан новый, эффективный и региоселективный метод получения инденов, а также высоко диастереоселективный метод сборки полициклических оксагетероциклов, включающий образование пяти новых связей. Разработанные нами процессы включают еще один оригинальный и инновационный путь использования 1,2-дипольной реакционной способности ДАЦ и несомненно представляют интерес как для теоретической, так и для синтетической органической химии, в частности для нужд медицинской химии.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01054.

Публикации по гранту

[1] Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Yu.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, in press (doi: 10.1002/anie.201603927).

## Конъюгаты производных хлоринов и бактериохлоринов с тетраазамакроциклами как прекурсоры для создания тераностиков

*Брусов С.С., Щепелина Е.Ю., Пономарев Ф.В., Хренова М.К., Белевцева А.А., Грин М.А. и Миронов А.Ф.*

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет. Институт тонких химических образований», г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, 119571; эл.почта: sergiobrusov@gmail.com

МРТ (магнитно-резонансная томография) — это метод, основанный на измерении электромагнитного отклика атомных ядер, чаще всего ядер атомов водорода, а именно на возбуждении их определённой комбинацией электромагнитных волн в постоянном магнитном поле высокой напряжённости.

В качестве контрастных агентов для использования в МРТ–диагностике одобрен и широко используется в клинических условиях карбоксилатный Gd(III)-комплекс Гадовист (Gadovist). Однако данный контрастирующий агент не проявляет высокой специфичности к визуализации новообразований, поэтому очень важно разработать такой контрастирующий агент, который обладал бы тропностью к опухолевым тканям и высокой эффективностью.

В рамках данной работы разрабатываются синтетические подходы к направленному синтезу конъюгатов производных природных хлоринов и бактериохлоринов с 1,4,7,10-тетраазамакроциклом (цикленом). Связывание вышеназванных компонентов в единую структуру может быть реализовано за счет прямого раскрытия циклопентанового фрагмента в молекулах метиловых эфиров феофорбида *a* и бактериофеофорбида *a* при проведении реакции с вышеназванным циклическим азакраун-эфиром.

Синтезу рассматриваемых конъюгатов предшествовали квантовохимические расчеты, которые позволили предсказать взаимодействие макроциклического фрагмента, обладающего гибкостью и конформационной подвижностью, с одной стороны, и жестким тетрапиррольным макроциклом, с другой стороны.

Конъюгаты метиловых эфиров бактериофеофорбида *a* и феофорбида *a* с цикленом были получены нуклеофильным присоединением по положению 13<sup>1</sup> макроцикла. Полученные структуры подтверждены ЯМР-спектрами.

Следующий этап включал алкилирование атомов азота в циклене *трет*-бутиловым эфиром  $\alpha$ -монобромуксусной кислоты. Снятие *трет*-бутильной защиты 80%-ным раствором трифторуксусной кислоты позволило получить прекурсоры для связывания катионов гадолиния (рисунок 1).

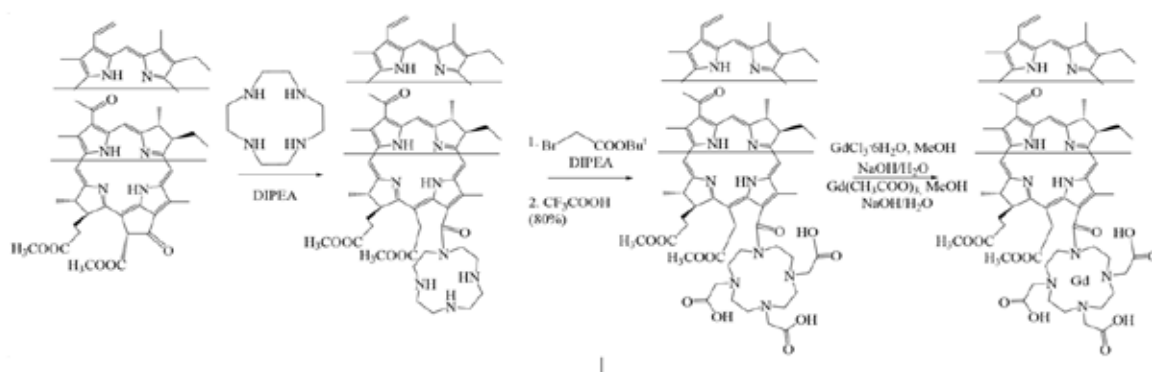


Рисунок 1. Принципиальная схема синтеза прекурсоров тераностиков

Циклен-замещенные хлорины и бактериохлорины представляют собой гетероядерные конъюгаты, перспективные для применения в качестве тераностиков, сочетающих противоопухолевую терапию за счет фотодинамически активной субъединицы хлорина и бактериохлорина и МРТ-диагностику за счет кластера с катионом гадолиния.

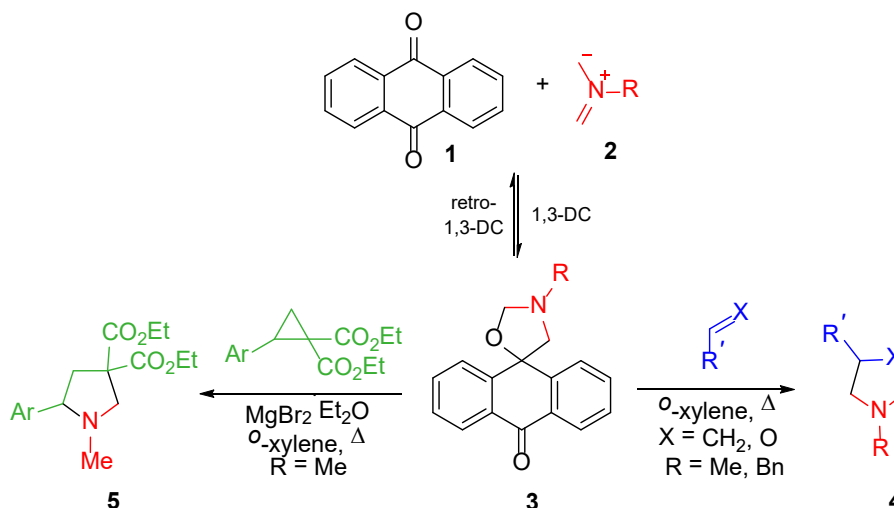
**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10092.**

## 10H-Спиро[антрацен-9,5'-оксазолидин]-10-оны: новые реагенты для синтеза замещенных пирролидинов

*Бувев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.*

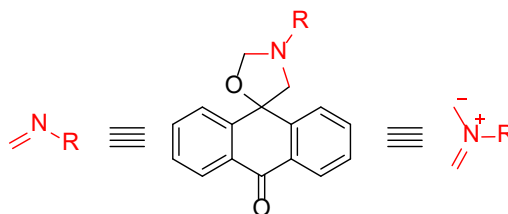
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51  
eugene.soul@mail.ru

В ходе выполнения проекта РНФ нами было обнаружено, что антрахинон **1** легко реагирует с нестабилизированными азометин-идами **2**, генерированными *in situ* из *N*-замещенного глицина и формальдегида. Установлено, что полученные твердые 10H-спиро[антрацен-9,5'-оксазолидин]-10-оны **3** обладают необычной способностью элиминировать диполь **2** в присутствии другого диполярофила при температуре 120–150 °С [1]. Последовательность ретро-1,3-диполярного циклоприсоединения/1,3-диполярного циклоприсоединения была осуществлена нами на ряде карбонильных соединений и электронодефицитных алкенов, выступивших хорошими акцепторами выделяющегося азометин-ида **2** и образовавших соответствующие циклоаддукты **4** с выходами от умеренных до высоких (41–92%).



С другой стороны, нами было обнаружено, что спироантраценоксазолидин **3** реагирует с донорно-акцепторными циклопропанами в присутствии  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  при 140–210 °С с образованием диэтил 5-арилпирролидин-3,3-дикарбоксилатов **5** с удовлетворительными выходами (16–54%) [2]. Таким образом, показано, что 3'-метил-10H-спиро[антрацен-9,5'-оксазолидин]-10-он **3** может реагировать не только как генератор нестабилизированных азометин-илидов, но и как синтетический эквивалент имина формальдегида.

Оба метода открывают новый путь к синтезу насыщенных азогетероциклов, потенциально обладающих биологической активностью.



**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (Грант 14-13-00388).

Публикации по гранту:

[1] Buev, E. M.; Moshkin, V. S.; Sosnovskikh, V. Y. Org. Lett. 2016, 18, 1764 (doi: 10.1021/acs.orglett.6b00475).

[2] Buev, E. M.; Moshkin, V. S.; Sosnovskikh, V. Y. Tetrahedron Lett. 2016, 57, 3731 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.07.007).



## Амбидентные полифторалкилзамещенные пиразолы в реакциях метилирования

Бургарт Я.В.<sup>а</sup>, Иванова А.Е.<sup>а</sup>, Салютин В.И.<sup>а</sup>, Борисевич С.С.<sup>б</sup>, Хурсан С.Л.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22. burgart@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уфимский Институт химии РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

Трифторметилсодержащие пиразолы имеют большой практический интерес из-за применения их производных в фармацевтической и агрохимической отраслях. Подавляющее большинство биоактивных пиразолов представляют собой *N*-замещенные производные, содержащие при атоме азота арильный или метильный заместитель. Удобным методом для синтеза *N*-замещенных пиразолов может быть алкилирование готового пиразольного остова. При этом алкилирование полифторалкилсодержащих пиразолов как амбидентных нуклеофилов может проходить по двум неэквивалентным атомам азота с образованием соответственно двух 3-*R*<sup>F</sup>- и 5-*R*<sup>F</sup>-региоизомеров.

Нами с помощью квантово-химических методов выполнена оценка конкурентных реакционных центров N<sup>1</sup> и N<sup>2</sup> полифторалкилпиразолов и их 4-замещенных производных, а также проведено экспериментальное определение их реакционной способности на примере реакции метилирования.

Согласно квантово-химическим расчетам для пиразолов **1a,b** наиболее термодинамически стабильной является таутомерная форма **1a,b,I** (схема 2). Анализ рассчитанных индексов локальной реакционной способности центров N<sup>1</sup> и N<sup>2</sup> пиразолов **1a,b** для обеих таутомерных форм **I,II** показал их приблизительно одинаковую нуклеофильность.

Экспериментальная оценка нуклеофильности конкурентных центров пиразолов **1** выполнена с помощью реакции метилирования. Найдено, что пиразолы **1a-f** под действием метилиодида при кипячении в ацетонитриле в присутствии карбоната калия образуют смесь 5-*R*<sup>F</sup>-пиразолов **2a,c,e,f,h-j** и 3-*R*<sup>F</sup>-пиразолов **3a-f** с преобладанием последнего (схема 1). Образование только 3-*R*<sup>F</sup>-изомера **3b,d,g** наблюдалось при метилировании *S*-метилзамещенных пиразолов **1b,d,g**.

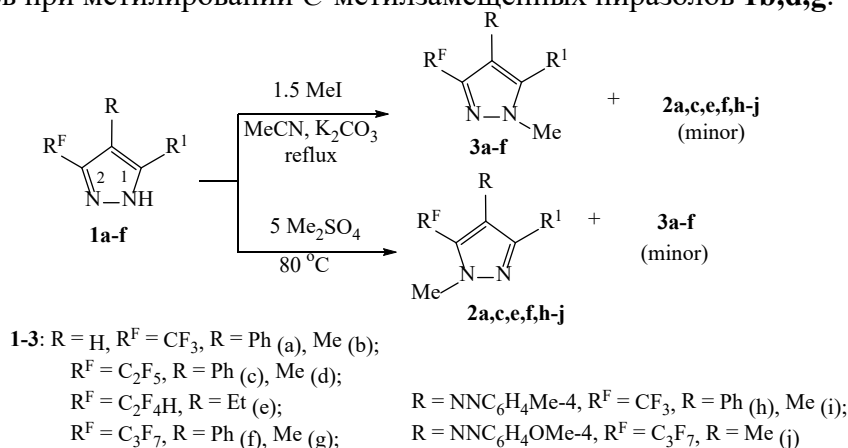


Схема 1

При замене метилирующего реагента на диметилсульфат найдено, что нагревание при 80°C пиразолов **1a-f** в 5-кратном избытке диметилсульфата в течение 8 ч без катализатора (схема 1) приводит к образованию 5-*R*<sup>F</sup>-пиразолов **2e,h-j** как основных продуктов, а 3-*R*<sup>F</sup>-изомеров **3e,h-j** только в незначительных количествах. В реакциях *S*-фенилзамещенных пиразолов **1a,c,f** происходит региоспецифичное образование 5-*R*<sup>F</sup>-изомеров **2a,c,f**. К сожалению, взаимодействие метилзамещенных пиразолов **1b,e,g** с Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> привело к образованию смеси трудно идентифицируемых продуктов.

С помощью квантово-химических расчетов и дополнительных экспериментов установлено, что метилирование пиразолов **1** в присутствии основания под действием любых метилирующих агентов

происходит через промежуточное образование соли по анионному механизму **A** (схема 2). Согласно расчетам отрицательный заряд в анионах **Aa,b** делокализован между атомами азотов  $N^1$  и  $N^2$ . Далее найдено, что 3- $R^F$ -региоизомеры **3a,b** являются более полярными молекулами ( $\mu_{3a}$  7,62 и  $\mu_{3b}$  7,72 Д) по сравнению с изомерами **2a,b** ( $\mu_{2a}$  0,89 и  $\mu_{2b}$  1,08 Д), следовательно, более стабильными в условиях полярного растворителя. На схеме 2 приведено распределение Максвелла-Больцмана (MBD) пиразолов **3a,b** и **2a,b**, оценённое в условиях реакции метилирования по теплотам их образования. Отсюда можно заключить, что формирование 3- $R^F$ -изомеров **3a,b** должно быть предпочтительнее из-за их термодинамической устойчивости.

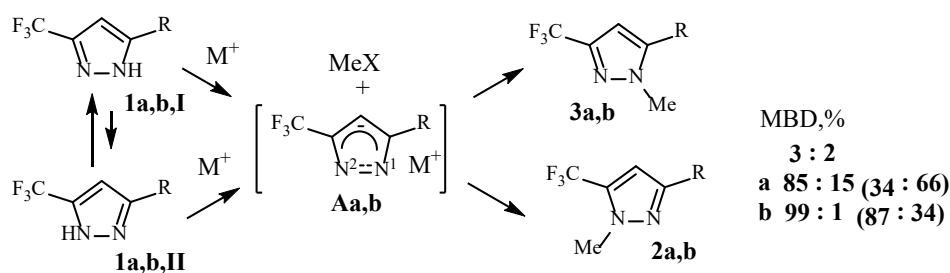


Схема 2

Далее установлено, что метилирование пиразолов **1** без основания под действием диметилсульфата, обладающего кислыми свойствами (pH = 0), проходит через промежуточное образование катионов **KI** и **KII** (схема 3), разложение которых водным раствором соды приводит к выделению пиразолов **2** и **3**. Преимущественное образование 5- $R^F$ -изомеров **2** в этих реакциях обусловлено предпочтительностью существования исходных пиразолов **1** в таутомерной форме **I**.

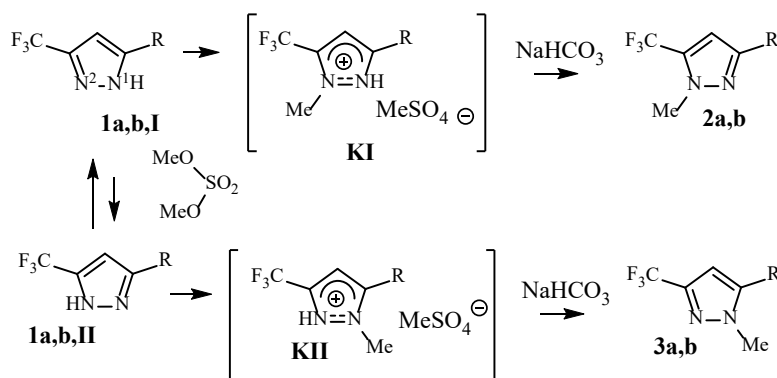


Схема 3

Таким образом, в данной работе найдено, что использование для метилирования полифторалкилпиразолов диметилсульфата приводит к преимущественному образованию 5- $R^F$ -пиразолов. Проведение же метилирования в основных условиях приводит к предпочтительному образованию 3- $R^F$ -пиразолов. Найденный метод селективного метилирования может быть использован для целенаправленного получения 3- $R^F$ - или 5- $R^F$ -пиразолов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 16-13-10255)

## Малые некодирующие 6S РНК прокариот

Буренина О.Ю.<sup>1</sup>, Елкина Д.А.<sup>1</sup>, Хартманн Р.К.<sup>2</sup>, Орецкая Т.С.<sup>1</sup>, Кубарева Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет и НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; эл. почта: alunit@inbox.ru;

<sup>2</sup> Институт фармацевтической химии, Университет имени Филиппа, Марбург, Германия

В клетках эукариот экспрессируются многочисленные некодирующие РНК (нкРНК), которые выполняют самые различные функции благодаря их специфическим взаимодействиям с белками. В прокариотах число закодированных в геноме нкРНК измеряется лишь сотнями, и только некоторые из них способны влиять на активность белков-мишеней. Тем не менее, и в клетках млекопитающих, и в бактериях, экспрессируются нкРНК, связывающие РНК-полимеразу (РНКП) и ингибирующие транскрипцию. Эти нкРНК блокируют активный центр РНКП и препятствуют узнаванию ферментом промоторов ДНК при попадании клетки в стрессовые условия, когда необходимо быстрое переключение на экспрессию нужных в данной ситуации генов. В бактериях существует целый класс таких нкРНК – 6S РНК, представители которого в зависимости от конкретного вида прокариот могут как ингибировать, так и косвенно активировать (через ингибирование репрессирующих факторов) транскрипцию сотен генов, в том числе ответственных за вирулентность патогенных штаммов [1]. Сохранение на протяжении эволюции этого осуществляемого в прокариотах механизма контроля транскрипции свидетельствует о его крайней важности для жизнедеятельности клетки. Кроме того, это позволяет использовать для исследований простые бактериальные системы.

В данной работе изучались свойства и функции малых некодирующих 6S РНК из разных бактерий: «классической» *Escherichia coli*, грамположительной *Bacillus subtilis*, фотосинтетической *Rhodobacter sphaeroides* и азотфиксирующей *Bradyrhizobium japonicum*. Особый интерес к *Bacillus subtilis* был обусловлен тем фактом, что в данной бактерии (и во всем семействе *Bacillaceae*) экспрессируется дополнительная 6S РНК (6S-2), максимальное количество которой наблюдается в экспоненциальной фазе роста клеток, то есть в наиболее благоприятных условиях. Это противоречило общепринятой теории, основанной на результатах исследований 6S РНК из *E. coli*, согласно которой основная функция 6S РНК должна выполняться в стационарной фазе. В ходе сравнительной характеристики «основной» 6S-1 и «альтернативной» 6S-2 РНК из *B. subtilis* было установлено, что обе нкРНК связывают РНКП и ингибируют транскрипцию *in vitro*, а делеции их генов приводят к масштабным изменениям в клеточном транскриптоме и протеоме. Причем отсутствие 6S-2 РНК оказывало больший эффект на состав клеточных белков, в частности наблюдалась активация синтеза различных стрессовых факторов и ферментов, участвующих в метаболизме углерода [2]. В то же время более выраженные фенотипические изменения обнаружены при нокауте 6S-1 РНК, например, повышение выживаемости *B. subtilis* в условиях щелочного стресса. Участие 6S РНК в модуляции клеточного стрессового ответа было обнаружено и для других изучаемых бактерий: делеция гена этой нкРНК приводила к снижению жизнеспособности *E. coli* и *R. sphaeroides* при культивировании в средах, содержащих повышенное количество окислительных агентов и NaCl, соответственно. По всей видимости, в различных бактериях 6S РНК контролирует экспрессию разных стрессовых генов на разных стадиях клеточного роста. Полученные данные впервые наглядно демонстрируют вклад 6S РНК в поддержание жизнедеятельности прокариотических организмов в экстремальных условиях и позволяют рассматривать эту нкРНК как потенциальную мишень для альтернативной антибактериальной терапии.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-24-00061.

Публикации по гранту.

[1] Малые некодирующие 6S РНК бактерий. Буренина О.Ю., и др. Биохимия, 2015, 80 (11), 1641-1661 (doi: 10.1134/S0006297915110048).

[2] Phenotypic characterization and complementation analysis of *Bacillus subtilis* 6S RNA single and double deletion mutants. Hoch P.G., et al. Biochimie, 2015, 117, 87-99 (doi: 10.1016/j.biochi.2014.12.019).

## Криохимический синтез и антибактериальная активность гибридной композиции диоксида с наночастицами серебра и меди

*Верная О.И.<sup>1</sup>, Марков М.А.<sup>1</sup>, Хватов Д.И.<sup>2</sup>, Нуждина А.В.<sup>1</sup>, Шабатин В.П.<sup>1</sup>, Семенов А.М.<sup>2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>1</sup>, Мельников М.Я.<sup>1</sup>*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
<sup>1</sup>Химический факультет, <sup>2</sup>Биологический факультет, Ленинские горы, дом 1, г. Москва, 119991; эл. почта: olga\_vernaya@mail.ru

Антибиотики являются одними из самых важных открытий в истории медицины. Они произвели революцию в лечении больных с бактериальными инфекциями. Однако их широкое и не всегда обоснованное применение в медицине и ветеринарии привело к появлению и росту числа штаммов бактерий, ставших устойчивыми к антимикробным лекарственным средствам. Последствиями возросшей резистентности микроорганизмов являются увеличение сроков госпитализации, большие затраты на лечение, растущий уровень заболеваемости и смертности. В последние годы появилось большое количество публикаций, в которых предлагается решать проблему устойчивости патогенных микроорганизмов к антибиотикам за счет одновременного использования вместе с этими лекарственными препаратами наночастиц металлов, к которым у резистентных штаммов бактерий не вырабатывается устойчивости. В этих работах также выявлен синергетический эффект взаимного усиления антибактериальной активности антибиотиков и наночастиц металла. Поэтому представляет интерес создание гибридных препаратов на основе антибиотиков или антибактериальных лекарственных средств с наночастицами металлов, преимущественно наночастицами серебра.

В рамках настоящего проекта проведен криохимический синтез гибридных композиций на основе диоксида, наночастиц серебра и меди. Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полученные нами гибридные композиции содержат кристаллическую  $\beta$  - модификацию диоксида. В УФ-спектрах поглощения водных растворов полученных композиций присутствует двойное поглощение в области 380 нм, характерное для диоксида и интенсивное плазмонное поглощение: при  $\lambda=405$  нм, характерное для наночастиц серебра или при  $\lambda=580$  нм, характерное для наночастиц меди. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что полученная нами субстанция представляет собой наночастицы диоксида размером 50-350 нм внутри которых включены наночастицы серебра или меди и ее оксидов размером 5-70 нм. Полученные гибридные композты оказались более активны к подавлению роста *E. coli* 52, *S. aureus* 144 и *M. syaneum* 98 по сравнению с диоксидами и наночастицами серебра/меди.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10365.

Публикации по гранту

[1] Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И., Вестник МГУ, Сер. 2 хим., 2016, 57, №6, в печати

## Криохимический синтез и антибактериальная активность композитов гентамицина с наночастицами серебра

*Верная О.И.*<sup>1</sup>, *Марков М.А.*<sup>1</sup>, *Хватов Д.И.*<sup>2</sup>, *Нуждина А.В.*<sup>1</sup>, *Шабатин В.П.*<sup>1</sup>, *Семенов А.М.*<sup>2</sup>,  
*Шабатина Т.И.*<sup>1</sup>, *Мельников М.Я.*<sup>1</sup>

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, <sup>1</sup>Химический факультет,  
<sup>2</sup>Биологический факультет, Ленинские горы, дом 1, г. Москва, 119991; эл. почта: olga\_vernaya@mail.ru

В настоящее время большое количество лекарственных препаратов обладает низкими показателями биодоступности. Кроме того, эффективность известных антибактериальных препаратов и антибиотиков падает в связи с ростом числа резистентных штаммов патогенных микроорганизмов. По оценкам ВОЗ, ежегодно из-за заболеваний, вызванных устойчивой флорой, погибает 25000 человек. Одним из способов повышения биодоступности и эффективности лекарственных веществ является уменьшение их частиц до наноразмеров. В данном случае рост поверхностной площади лекарственных средств способствует увеличению скорости их растворения. Методом криохимического синтеза получен ультрадисперсный порошок гентамицина сульфата с удельной поверхностью 18 м<sup>2</sup>/г, с размером частиц от 50 до 350 нм. Полученная криоформа гентамицина сульфата отличается более высокой растворимостью и антибактериальной активностью по отношению к *E. coli 52* и *S. aureus 144* по сравнению с фармакопейным препаратом.

Одним из решений проблемы устойчивости патогенных микроорганизмов к антибиотикам в настоящее время является их одновременное использование с наночастицами металлов, к которым у резистентных бактериальных штаммов не возникает устойчивости. Кроме того, для наночастиц металлов и антибактериальных препаратов могут наблюдаться синергетические эффекты роста бактериальной активности. Разработанные нами подходы были использованы для низкотемпературного синтеза гибридных нанокompозитов гентамицина сульфата с серебром. Наночастицы серебра предварительно получали термическим разложением нанопорошка безводного карбоната серебра и восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия. Для подтверждения состава и определения антибактериальной активности полученных гибридных нанокompозитов и их прекурсоров использовался комплекс физико-химических и биологических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, ИК, УФ – спектроскопия, термоаналитические исследования, диско диффузионный метод определения активности препаратов по отношению к штаммам бактерий.

Установлено, что полученные композиты представляют собой частицы гентамицина сульфата (размером 40-350 нм), включающие более мелкие (размером 5-30 нм для боргидридного и 30-70 для термического метода синтеза) наночастицы серебра. Показано, что композициты гентамицина сульфата с наночастицами серебра оказались более активны к процессам подавления роста бактерий *E. coli 52* и *S. aureus 144*, по сравнению с исходным и криомодифицированным гентамицина сульфатом и наночастицами серебра.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10365.

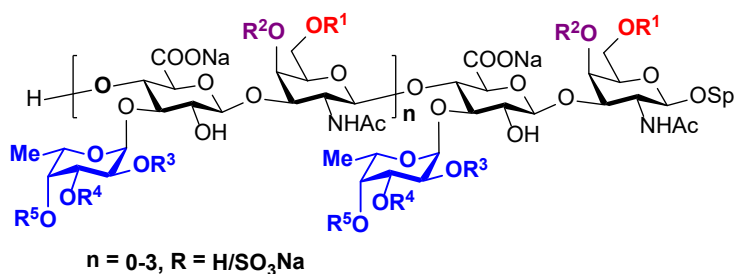
## Синтез и конформационный анализ олигосахаридов, родственных фукозилированным хондроитинсульфатам

*Винницкий Д.З., Гербст А.Г., Фомицкая П.А., Смолкина Э.А., Дмитренко А.С., Устюжанина Н.Е., Нифантьев Н.Э.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: ustnad@gmail.com

Поиск соединений-лидеров для разработки антикоагулянтных и антитромботических средств новых типов представляется актуальным, поскольку используемые в настоящее время препараты на основе гепарина и его производных вызывают осложнения, такие как кровотечения и гепарин-индуцированная тромбоцитопения. В проведенном нами исследовании в качестве основы были взяты полисахариды фукозилированные хондроитинсульфаты (ФХС), выделение которых из морских огурцов и структурный анализ проводятся в рамках проекта РНФ. Указанные биополимеры обладают высокой антикоагулянтной и антитромботической активностью. Главная цепь ФХС построена из повторяющихся дисахаридных блоков  $\rightarrow 4$ )- $\beta$ -D-GlcA-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-GalNAc-(1 $\rightarrow$ , несущих фукозные заместители при О-3 глюконовой кислоты или О-6 N-ацетилгалактозамина. Сульфатные группы находятся как в остатках фукозы, так и N-ацетилгалактозамина.

Для выявления структуры фармакофоров в составе ФХС нами был проведен направленный синтез олигосахаридов различного размера, включая додекасахариды ( $n=3$ ), родственных различным участкам цепей ФХС (см. пример [1]). На Рисунке 1 показана общая формула некоторых из синтезированных соединений, в которых варьировали количество повторяющихся звеньев (выдены квадратными скобками) и положения сульфатирования. Сборка углеводного скелета была выполнена исходя из простейших моносахаридных предшественников: D-глюкозы, D-глюкозамина и L-фукозы.



**Рис. 1.** Примеры синтезированных олигосахаридов, родственных ФХС.

С использованием разработанных нами методик был проведен спектроскопический (ЯМР) и теоретический конформационный анализ синтезированных олигосахаридов (см. пример [2]). Теоретический анализ осуществлялся при помощи молекулярно-динамического (МД) моделирования и расчетов *ab initio*.

Известно, что антикоагулянтная активность сульфатированных полисахаридов, таких как гепариноиды, фукоиданы и фукозилированных хондроитинсульфаты, определяется их способностью образовывать тринерные комплексы, состоящие из тромбина, антитромбина и полисахарида. Образование подобного комплекса известно, например, для гепаринового миметика SR123781. Стабильность такого комплекса определяется силой взаимодействия различных участков молекулы ингибитора с активными центрами тромбина и антитромбина.

Нами был проведен молекулярный докинг серии фрагментов ФХС в активные центры тромбина и антитромбина (см. пример [3]). В результате исследования определены наиболее активные

соединения и показано, что наличие фукозных заместителей и расположение сульфатных групп в них существенно влияет на энергию связывания углевода с активными центрами белков. Важно отметить, что для образования тринарного комплекса ФХС-тромбин-антитромбин III углеводная цепи должна состоять, как минимум, из 16 остатков. Полученные же результаты для фактора Ха свидетельствуют, что активными являются уже октасахаридные производные. В настоящее время проводится исследование биологической активности синтезированных соединений в экспериментах *in vitro*.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01325.

Публикации по гранту

[1] Ustyuzhanina N.E., Fomitskaya P.A., Gerbst A.G., Dmitrenok A.S., Nifantiev N.E. Synthesis of the oligosaccharides related to branching sites of fucosylated chondroitin sulfates from sea cucumbers. *Marine Drugs*, 2015, 13, 770 (doi: 10.3390/md13020770).

[2] Gerbst A.G., Dmitrenok A.S., N.E. Ustyuzhanina, Nifantiev N.E. Conformational analysis of the oligosaccharides related to side chains of holothurian fucosylated chondroitin sulfates. *Marine Drugs*, 2015, 13, 936 (doi: 10.3390/md13020936).

[3] Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Nifantiev N.E. Computational study of the possible ternary complex formation between thrombin, antithrombin and fucosylated chondroitin sulfates. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 420 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.006).

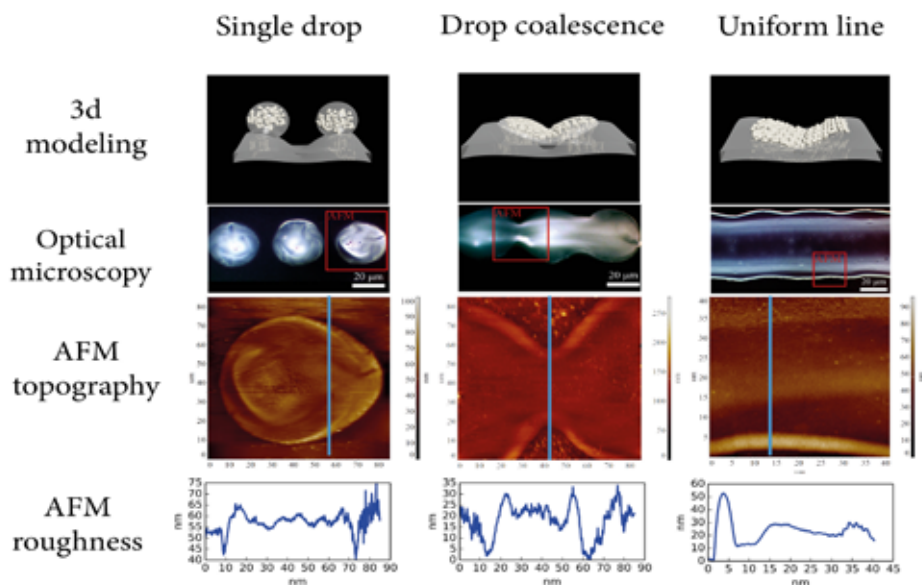
## Струйная печать оптических наноструктур

*Виноградов А.В., Яковлев А.В.*

Университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9 г. Санкт-Петербург, 191002; эл. почта: avv@scamt.ru

Оптические наноструктуры, предназначенные для управления светом, имеют высокую практическую и фундаментальную значимость. Исследования взаимодействия электромагнитного излучения с низкоразмерными полупроводниковыми и диэлектрическими средами предполагают протекание многофакторных процессов, которые в совокупности определяют возможность управления оптическими эффектами. Разработка новых методов и подходов, позволяющих контролировать структурообразование в наноразмерных конструкциях, является не только ценной научной информацией, предполагающей открытие механизмов морфологического управления оптическими эффектами в гетероструктурах, но и приближает нас к созданию новых фотонных устройств и материалов. Однако получение диэлектрических и полупроводниковых сред для распространения световой волны предполагает наличие множества ограничений (высокая фазовая однородность, отсутствие пористости, прозрачность, малый размер, показатель преломления и др.), которые существенно влияют на способы их создания. Чаще всего для этих целей используют литографию и лазерную эпитаксию. Несмотря на технологическое совершенство этих методов и разнообразие их применения в оптике, они не приспособлены к масштабированию и полностью ограничены пространством рабочей камеры.

Работа авторов, выполняемая в рамках проекта РНФ, направлена на разработку новой, универсальной платформы струйной печати оптических наноструктур, основанной на изучении структурных переходов коллоидных систем, используемых в виде чернил, из жидкого состояния в твердое и связанное с протеканием управляемых процессов коалесценции капель и самоорганизации дисперсной фазы, рисунок 1.

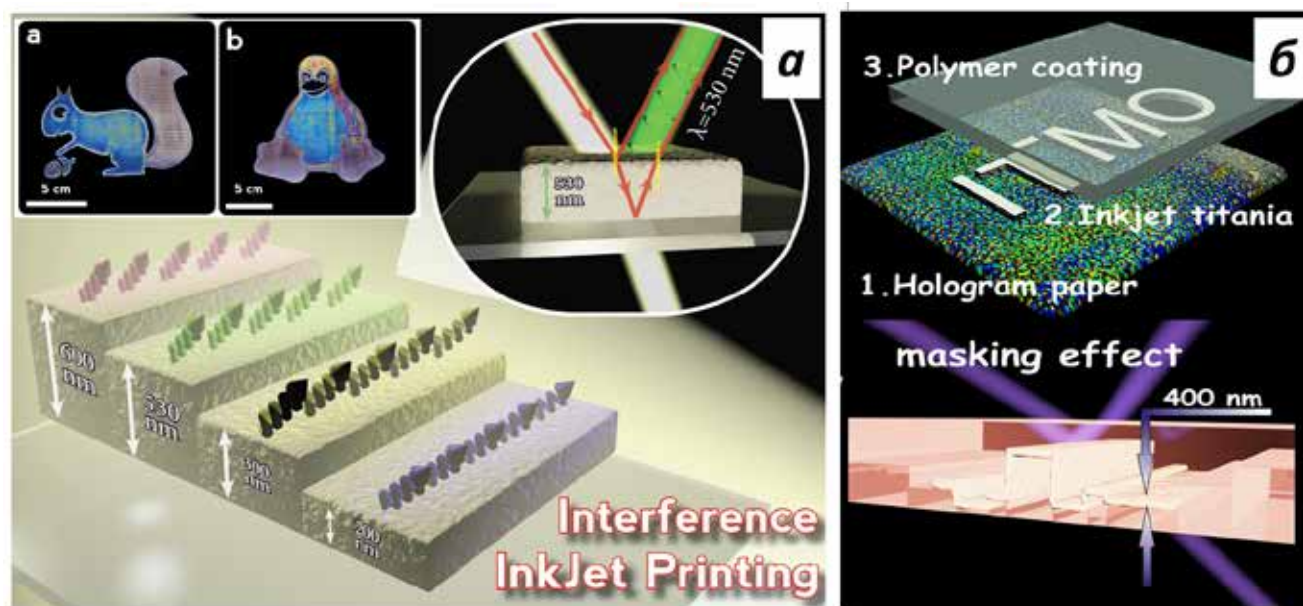


**Рис. 1.** Иллюстрация механизма контролируемой коалесценции струйных капель из золя  $\text{TiO}_2$ , способствующая образования линий и точек, с минимизацией эффекта «пятна от кофе», вследствие набора вязкости в процессе сушки.

В рамках настоящего проекта были разработаны методы струйной печати полноцветных интерференционных изображений с использованием чернил с высоким показателем преломления



(более 2 в видимом диапазоне) и просветляющих покрытий, увеличивающих визуальную яркость изображений до 45%. Также впервые проведено маскирование микроэмбоссированных полимеров, позволяя осуществлять струйную печать голографических изображений, рисунок 2.



**Рис.2.** Струйная а) интерференционная печать цветных изображений бесцветными, высокорелрактивными чернилами и б) маскирование микроэмбоссированных полимеров для достижения радужного эффекта в защищенной области (печать радужной голографии).

К настоящему моменту, авторами разрабатываются новые чернила, сохраняющие функциональные свойства и обеспечивающие реологическую совместимость с процессом струйной печати. В частности ведутся разработки по созданию поляризационных чернил, обеспечивающих цветную интерференцию в поляризованном свете, исследуются способы струйной печати планарных волноводов и дифракционных решеток.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-19-10346

Публикации по гранту

[1] Yakovlev A. V. et al. Sol-Gel Assisted Inkjet Hologram Patterning //Advanced Functional Materials. – 2015. – Т. 25. – №. 47. – С. 7375-7380.( doi: 10.1002/adfm.201503483)

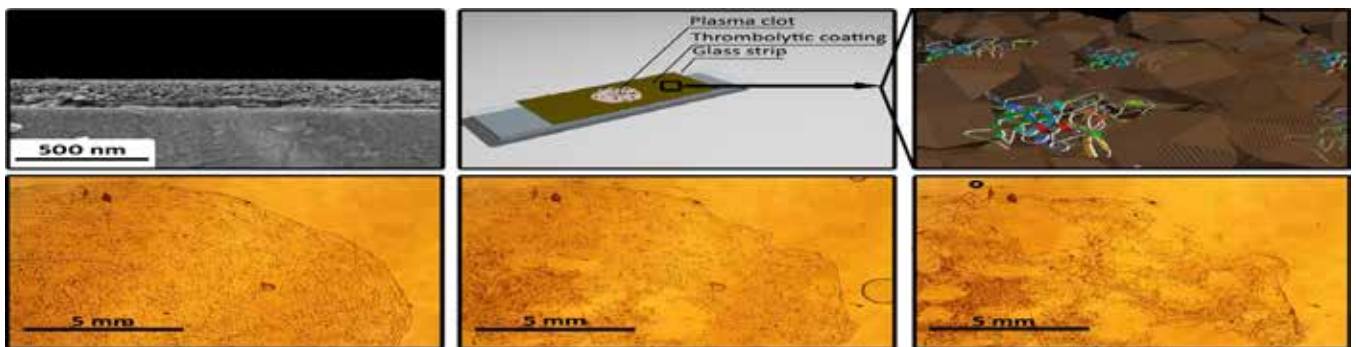
[2] Yakovlev A. V. et al. Inkjet Color Printing by Interference Nanostructures //ACS nano. – 2016. – Т. 10. – №. 3. – С. 3078-3086.( doi: 10.1021/acsnano.5b06074)

## Магнитные тромболитические нанокolloиды

*Виноградов В.В.*

Университет ИТМО, Ломоносова, 9, г. Санкт-Петербург, 197101; эл. почта: vinogradov@scamt.ru

Атеротромбоз является основной причиной смерти во всем мире. Инфаркты и инсульты обычно являются острыми заболеваниями (т.е. являются наиболее грозными осложнениями атеросклероза) и происходят, главным образом, в результате закупоривания сосудов, которое препятствует току крови к сердцу или мозгу. Одним из наименее травматичных и относительно эффективных методов борьбы с тромбозом является тромболитическая терапия при помощи ферментов. Однако, быстрая деградация в организме (обычно 5-15 мин), снижение артериального давления (примерно в 40% случаев) и развитие геморрагических осложнений (примерно в 10 % случаев) в том числе с летальным исходом, ограничивает их применение. Все это легло в основу по разработке новых тромболитических систем направленного и пролонгированного действия.



**Рис. 1.** Демонстрация тромболитического действия магнитными наночастицами с энтрапированными молекулами урокиназы.

В своем проекте мы впервые сообщаем о новом классе твердотельных тромболитических систем с возможностью внешнего магнитного управления и отличающихся высокой стабильностью и биосовместимостью (визуально процесс тромболитического действия представлен на рис. 1). Благодаря новому механизму активации, срок действия подобных композитов не ограничивается количеством активного фермента в керамической матрице, так как функционирование системы не связано с высвобождением фермента. Оставаясь в энтрапированном состоянии, каталитический домен урокиназы может взаимодействовать с плазминогеном, что приводит к образованию плазмина с одной стороны, и препятствует высвобождению урокиназы из магнетитовой матрицы с другой. Подобные материалы способны функционировать продолжительное время, так как концентрация активатора плазминогена со временем не изменяется. Находясь в кровотоке, магнитные тромболитические частицы могут быть последовательно локализованы в различных местах без потери каталитической активности. Эта возможность особенно важна, когда речь идет о флолирующих и распадающихся тромбах, в которых традиционные хирургические методы практически бессильны. В экспериментах *in vitro* композит оказался активнее свободной урокиназы в 2,5 раза, благодаря локализации при помощи внешнего магнитного поля. При масштабировании системы на объем кровотока человека эффективность магнитоуправляемого композита может быть до 4000 раз выше по сравнению со свободной формой фермента, благодаря возможности локализовать препарат в заданной точке, что в перспективе позволит существенным образом снизить дозировки препарата и уменьшить побочные эффекты.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-00041.**

Публикации по гранту

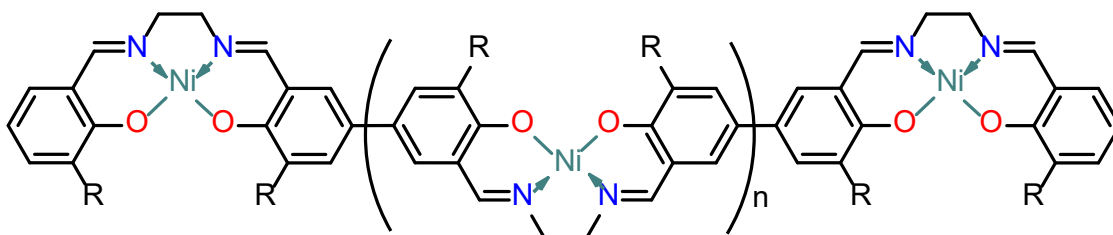
- [1] Drozdov A.S., Ivanovski V., Avnir D., Vinogradov V.V. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 468, 307. (doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.061)
- [2] Drozdov A.S., Shapovalova O.E., Ivanovski V., Avnir D., Vinogradov V.V. *Chemistry of Materials*, 2016, 28, 2248 (doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00193)
- [3] Drozdov A.S., Vinogradov Vas.V., Dudanov I.P., Vinogradov Vlad.V. *Scientific Reports*, 2016, 6, 28119 (doi: 10.1038/srep28119)
- [4] Chapurina Yu.E., Drozdov A.S., Popov I., Vinogradov Vas.V., Dudanov I.P., Vinogradov Vlad.V. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4, 5921 (doi: 10.1039/c6tb01349j)
- [5] Shabanova E.M., Drozdov A.S., Ivanovski V., Suvorova I.I., Vinogradov V.V. *RSC Advances*, 2016, 6, 84354 (doi: 10.1039/c6ra14711a)

## Полимерные комплексы никеля для литиевых батарей

*Власов П.С., Левин О.В.*

Институт химии СПбГУ, Университетская набережная 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034;  
эл. почта: p.vlasov@spbu.ru

Металл-полимерные комплексы группы на основе Salen и переходных металлов обладают существенным потенциалом для применения в качестве "умных" материалов, например при создании ультра-конденсаторов, специализированных батарей, электрокаталитических систем, электрохимических сенсоров и др. Тонкие плёнки этих полимеров легко формируются на различных поверхностях при электрохимическом окислении из растворов соответствующих комплексов, однако получение существенных количеств продуктов известными методами является затруднительным.



В данной работе рассматриваются методы синтеза полимерных комплексов группы [Ni(Salen)] отличающиеся заместителями в ароматическом кольце в аспекте их применения в качестве материалов для сохранения энергии. Рассмотрены возможности получения данных веществ в форме порошков и пасты, позволяющих создавать как объемные материалы, так и покрытия контролируемой толщины. Данные комплексы были изучены циклической вольтамперометрией, импедансной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, проанализированы спектральными методами. Было показано, что возможно получение материала с удельной емкостью до 200 Ф/г и высокой устойчивостью к циклам заряда-разряда. Благодаря присущей электронной проводимости и относительно высокой теоретической ёмкости (до 90 мА ч/г) в сравнении с другими проводящими полимерами, комплексы представляют интерес как компоненты литий-органических батарей в качестве проводящего связующего или модификатора поверхности. Было показано, что посредством изменения боковых заместителей в структуре комплекса и оптимизации методов синтеза возможно получение материалов с улучшенной электрохимической стабильностью, пригодных для источников тока.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ, а именно: Магнитно-резонансные методы исследования, Образовательный ресурсный центр по направлению химия, Методы анализа состава вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Геомодель, Физические методы исследования поверхности, Рентгенодифракционные методы исследования.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00038.**

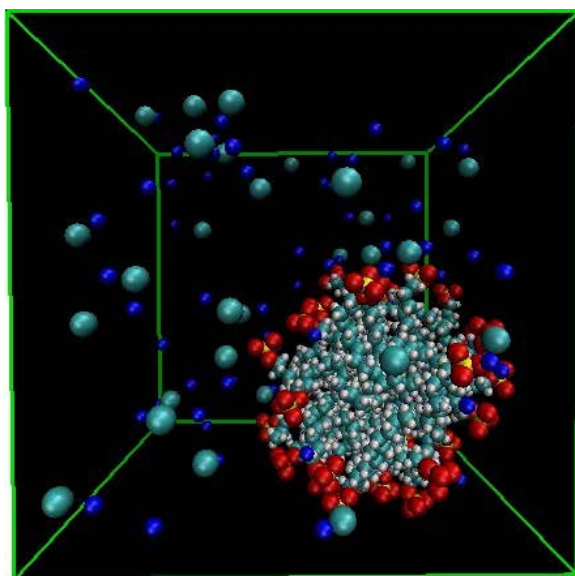
## Моделирование ионных мицеллярных растворов методом молекулярной динамики: структурные, транспортные и кинетические свойства

*Волков Н.А., Н.В. Тузоа, М.А. Казанцева, Щекин А.К.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9,  
г. Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: nikolay.volkov@spbu.ru

Многие явления, происходящие в мицеллярных растворах, зависят от коэффициентов диффузии мицелл, предмицеллярных агрегатов, поверхностно-ативных ионов, противоионов и коионов [1]. Однако, даже при помощи современных экспериментальных методик оказывается практически невозможным различить агрегаты с различными числами агрегации и, как следствие, исследовать их по-отдельности. В то же время, метод молекулярной динамики позволяет исследовать транспортные и структурные свойства обособленных агрегатов с произвольными числами агрегации [2,3]. Мы использовали метод полноатомной молекулярной динамики для моделирования процесса мицеллообразования в водном растворе додецилсульфата натрия (ДСН) от равномерного распределения молекул ДСН в ячейке моделирования до образования короткоживущих агрегатов и их слияния в квазистабильные агрегаты большего размера. Молекулярно-динамическое моделирование растворов ДСН, как бессолевых (при нескольких брутто-концентрациях поверхностно-активного вещества (ПАВ)), так и с добавлением соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), проводилось при помощи полноатомного

силового поля CHARMM36 и программного пакета MDynaMix. В результате работы были исследованы структурные, транспортные и кинетические свойства водных растворов ДСН. В частности, были получены числа агрегации, размеры агрегатов, различные радиальные функции распределения, потенциалы средней силы. Были оценены взаимодействия предмицеллярных агрегатов с молекулами воды, т. е. смачиваемость поверхностей агрегатов, и с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , т.е. связывание противоионов. Также были найдены коэффициенты диффузии агрегатов с различными числами агрегации, противоионов, коионов и молекул воды. Кинетика агрегации поверхностно-активных ионов в растворе была исследована при разных брутто-концентрациях ПАВ.



**Рис. 1.** Мгновенная конфигурация системы, состоящей из 32 молекул ДСН, 3200 молекул воды (не показаны на рисунке) и 32 молекул  $\text{NaCl}$ .

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00112.

Публикации по гранту

[1] Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Volkov N.A., RSC Adv., 2014, 4, 51722 (doi: 10.1039/c4ra08683j).

[2] Volkov N.A., Divinskiy B.B., Vorontsov-Velyaminov P.N., Shchekin A.K., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 2015, 480, 165 (doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.030).

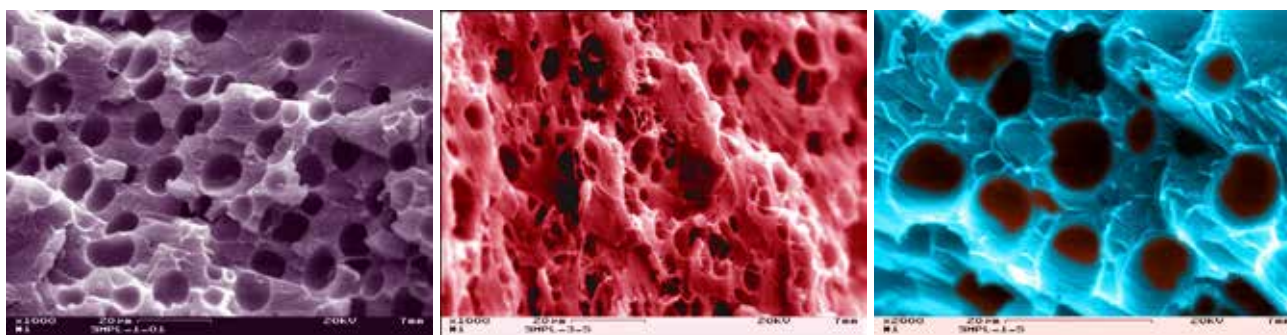
[3] Volkov N.A., Tuzov N.V., Shchekin A.K., Fluid Phase Equilib., 2016, 424, 114 (doi: 10.1016/j.fluid.2015.11.015).

## Применение растворителей под высоким давлением для создания и модификации полимерных/пористых матриц

Кондратенко М.С., Эльманович И.В., Коломыткин Д.О., Симонов А.С., Булат М.В., *Галлямов М.О.*

Физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991; эл. почта: glm@spm.phys.msu.ru

Известно, что растворители под высоким давлением, например, такие как сверхкритический диоксид углерода (СК  $\text{CO}_2$ ), являются удобным инструментом при создании и модификации пористых сред, см. Рис. 1. Преимущества СК  $\text{CO}_2$  в подобных процессах обусловлены его уникальными свойствами: способностью сорбироваться до высоких степеней набухания многими полимерами, абсолютной смачивающей способностью по отношению к пористым структурам (в том числе неорганическим), не ограниченной эффектами поверхностного натяжения, и полным самопроизвольным уходом из матрицы по завершении процесса создания/модификации (импрегнации) — поскольку  $\text{CO}_2$  является газом при нормальных условиях. Последний аспект — решение проблемы остаточного растворителя — весьма важен для приложений, требующих высокой степени чистоты получаемых новых материалов, таких, как электрохимические, а также биомедицинские.



**Рис. 1.** Типичные примеры формирования пористой структуры в полистироле под действием СК  $\text{CO}_2$  в результате набухания матрицы, ее пластификации и последующей декомпрессии реактора. Изображения СЭМ при 1000× (слева, в центре) и 2000× (справа) увеличении.

Создание недорогих полимерных материалов, обладающих высокой протонной проводимостью и в то же время непроницаемых для других катионов, является актуальной задачей, например, в разработке мембран для электрохимических приложений. Такие материалы крайне востребованы, в том числе, при создании проточных окислительно-восстановительных батарей, где одной из острых проблем является кроссовер электроактивных катионов через мембрану и, как следствие, потеря части заряда батарей и сопутствующее снижение энергоэффективности в цикле заряд-разряд. Для решения этой проблемы мы разрабатываем селективные пористые полимерные матрицы, которые, с одной стороны, могли бы удерживать жидкий или твердый (в том числе полимерный) электролит в порах, а с другой, являться эффективным барьером для крупных катионов (особенно при использовании композитов), как за счет малого размера пор, так и за счет электростатического отталкивания (при использовании полиэлектролитов в качестве основы мембраны или функциональной добавки). Причем, для создания и модификации пористых сред, а также создания на их основе композитов, весьма перспективными нам представляются в целом применяемые нами подходы, связанные с использованием сред вблизи критической точки, в том числе в сверхкритической области, таких как СК  $\text{CO}_2$ . Использование добавляемых к СК  $\text{CO}_2$  соразтворителей в нашей практике существенно расширяет арсенал исследователя.

В рамках текущего проекта РНФ нами исследуются способы создания пор в полимерных

матрицах различной природы (полибензимидазолы, полиолефины и др.) путем их экспозиции в сверхкритической среде с последующей быстрой декомпрессией, в результате которой происходит фазовое разделение в системе, сопровождающееся нуклеацией и ростом полостей с газовой фазой в толще полимера (Рис. 1). В частности, удается получать пористые полимерные мембраны с размерами пор порядка единиц/десятков нм путем выдерживания полимеров и полимерных композитов в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (при повышенных давлении и температуре) и последующей контролируемой декомпрессии. Композитные материалы удается эффективно получать импрегнацией полимерных матриц растворами прекурсоров в СК  $\text{CO}_2$ .

С другой стороны, растворы в СК  $\text{CO}_2$  используются нами для контролируемой импрегнации и модификации и неорганических высокопористых материалов. В частности, важной электрохимической задачей является создание частично гидрофобизованного газодиффузионного электрода. Традиционно эта задача решается привнесением фторполимеров, таких как Тефлон, в структуру электрода, например, пористую матрицу углеродного тканого или нетканого материала. К сожалению, обычный Тефлон нерастворим без деструкции в технологически приемлемых растворителях. С другой стороны существует растворимый в СК  $\text{CO}_2$  аморфный сополимер на основе политетрафторэтилена Тефлон АФ 2400. В рамках работ первого этапа мы провели систематические исследования получаемых методом привнесения из растворов в СК  $\text{CO}_2$  покрытий Тефлон АФ 2400 на углеродную ткань, которая может служить функциональной основой улучшенного электрода полимерсодержащего топливного элемента. Нами исследовались электрические и геометрические характеристики покрытий, был проанализирован их элементный состав и стабильность. В результате исследований было доказано, что сверхкритический диоксид углерода, действительно, в силу своих необычных свойств, позволяет проникать наносимому фторполимеру однородно вглубь ткани и образовывать равномерное покрытие вокруг отдельных индивидуальных волокон углеродной ткани. Результаты проведенных исследований позволяют также установить оптимальные пределы варьирования загрузки фторполимера Тефлон АФ 2400 при использовании описанного метода для изготовления газодиффузионных слоев полимерсодержащих топливных элементов: полимерэлектролитных, щелочных и фосфорнокислотных, а также положительного электрода литий-воздушных аккумуляторов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10338.

Публикации по гранту

[1] Коломыткин Д.О., Дворяк С.В., Савилов С.В., Галлямов М.О., Высокомолек. соед., Сер. А., 2017, в печати.

## Научные основы создания высокоорганизованных полифункциональных молекулярных материалов для оптоэлектроники и биомедицины

*Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Князев А.А.<sup>1</sup>, Степанов А.Л.<sup>2</sup>, Селиванова Н.М.<sup>1</sup>, Шамилов Р.Р.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, Россия; эл.почта: yugal2002@mail.ru

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойског, РАН, Казань, Россия

Неослабевающий интерес к координационным соединениям лантаноидов вызван их уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками, такими как узкая полоса излучения и большое время жизни люминесценции, пригодными для широкого круга приложений в науке и технике, включая получение оптических светодиодов, новых источников света, перестраиваемых лазеров и функциональных материалов различного назначения. В биомедицине это создание эффективных люминесцентных зондов в молекулярном детектировании биоактивных субстанций, транспортных систем доставки лекарственных и аналитических препаратов с возможностью спектрального мониторинга. В рамках проекта были созданы мультифункциональные соединения лантаноидов способные к самоорганизации в различные мезофазы. В результате были получены фотостабильные и оптически прозрачные [1] плёнки лантаноидов с переключаемой интенсивностью люминесценции [2], созданы композиты комплексов лантаноидов с полимерами, в которых интенсивность люминесценции возрастает до четырёх раз в сравнении с чистыми плёнками лантаноидов [3]. К уникальным результатам, соответствующим мировому уровню, следует отнести показанную авторами возможность применения мезогенных комплексов лантаноидов в качестве фотостабильных оптоэлектронных систем с управляемой, с помощью лазера обратимой люминесценцией [4]. Предложено использование полученных материалов в: люминесцентных термосенсорах и многоразовых сенсорах УФ излучения на основе пленок комплексов Eu(III) и Tb(III), в люминесцентном датчике кислорода на основе пленки комплекса Tb(III), а также получен светотрансформирующий материал на основе комплекса Eu(III). Получены модельные образцы оледов с лантаноидсодержащим эмиттерным слоем.

На основе нового класса соединений – лиотропных лантанидомезогенов, предложены методы создания транспортных систем доставки биоактивных субстанций [5]. Разработаны новые люминесцентные зонды для распознавания биоактивных субстанций (ибупрофен, аскорбиновая кислота, витамины и др.) разработаны подходы создания гидрофильных дисперсий комплексов лантаноидов, имеющих высокий аналитический сигнал и высокий предел обнаружения ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  моль/л), что позволяет проводить экспресс-контроль качества лекарственных препаратов и их содержание в продуктах метаболизма [6].

Наряду с лантаноидами, интересным для оптоэлектроники и биомедицины является широко исследуемый класс соединений-квантовые точки (КТ). В рамках проекта были разработаны оригинальные методы синтеза в лиотропных мезофазах коллоидных полупроводниковых наночастиц CdSe и CdSe/CdS, обладающих эффективной люминесценцией во всем диапазоне видимого света. Проведены исследования влияния полученных квантовых точек на электрооптические и диэлектрические параметры сегнетоэлектрических (ферроэлектрических) жидких кристаллов [7]. С целью повышения эффективности люминесценции полученных материалов, были созданы многослойные структуры в которых осуществляется плазмонный резонанс. Изготовлены и исследованы особенности фотолюминесценции многослойных систем, состоящих из слоя квантовых точек CdSe и гибридов CdSe/CdS ядро/оболочка нанесенных на поверхность различных диэлектрических материалов, содержащие в приповерхностной области наночастицы серебра, полученные ионной имплантацией. Показана возможность управления процессами тушения или усиления фотолюминесценции квантовых точек при их возбуждении в спектральной области плазмонного резонанса наночастиц серебра путём изменения расстояния между слоями квантовых точек и наночастиц серебра



[8]. Впервые сформированы гибридные наноструктуры, состоящие из слоя коллоидных квантовых точек CdSe, осажденного на поверхности пористого кремния с наночастицами серебра, полученного методом ионной имплантации. Обнаружено 6-кратное повышение интенсивности люминесценции квантовых точек в данных структурах [9]. На следующих этапах работы предполагается интегрировать эффективно люминесцирующие на основе плазмонного резонанса КТ и их упорядоченные гибриды с лантанидомезогенами и полимерами в сенсорные устройства для оптоэлектроники и биосенсорики.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00758.

#### Публикации по гранту

- [1] Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Y.G., *Optical Materials*, 2014, 37, 593 (doi: 10.1016/j.optmat.2014.07.027)
- [2] Selivanova N.M., Vandyukov A.E., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Y.G., *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148, 110 (doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.019)
- [3] Shukla R.K., Galyametdinov Yu.G., Shamilov R.R., Haase W., *Liquid Crystals*, 2014, 41, 12, 1889, (doi: 10.1080/02678292.2014.959571)
- [4] Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G., *Inorganic Chemistry*, 2015, 54, 8987 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617)
- [5] Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G., *Soft Matter*, 2015, 11, 7809 (doi: 10.1039/C5SM01371B)
- [6] Knyazev A.A., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G., *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 69, 9, 1473 (doi: 10.1080/00958972.2016.1185781)
- [7] Lapaev D., Nikiforov V., Safullin G., Lobkov V., Knyazev A., Krupin A., Galyametdinov Yu., *Journal of Luminescence*, 2016, 175, 106 (doi: 10.1016/j.jlumin.2016.02.006)
- [8] Шамилов Р.Р., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Степанов А.Л., *ЖТФ*, 2016, 86, 11, 95.
- [9] Галяметдинов Ю.Г., Шамилов Р.Р., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Степанов А.Л., *ПЖТФ*, 2016, 42, 21, 15.
- [10] Галяметдинов Ю.Г., Шамилов Р.Р., Степанов А.Л., *Известия АН. Сер. Хим.*, 2016, 11, в печати.

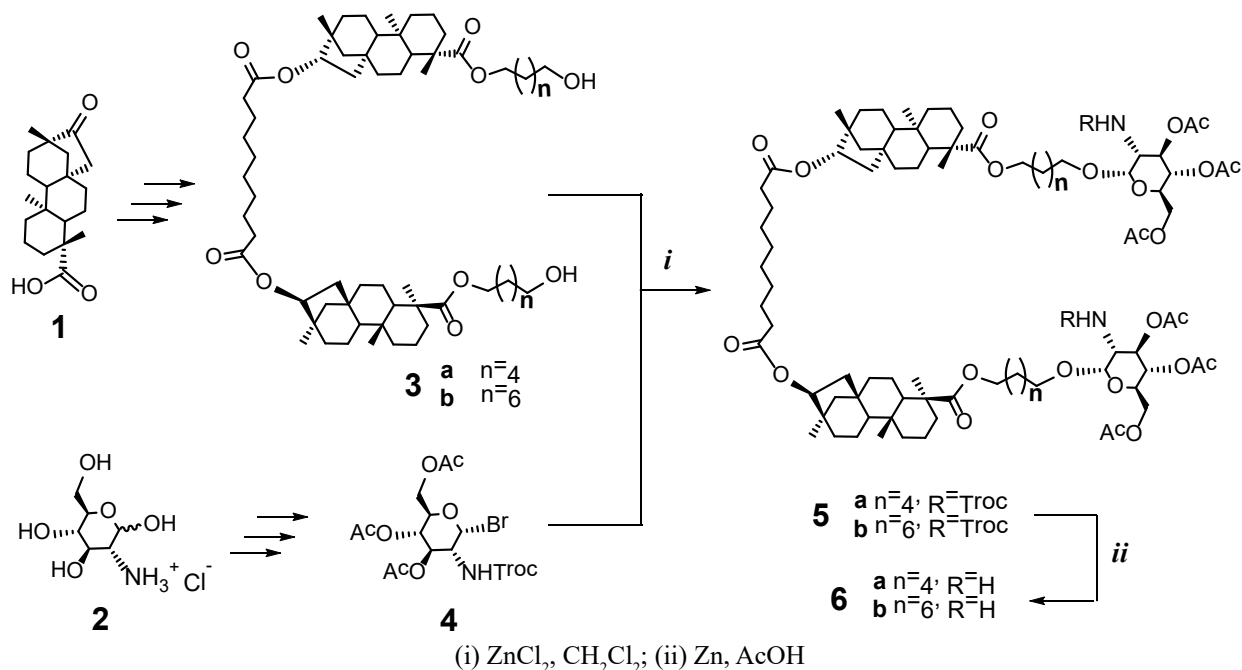
## Синтез и антитуберкулезная активность макроциклических гликотерпеноидов, содержащих глюкозамин и изостевиол

*Гарифуллин Б.Ф.*<sup>1</sup>, *Шарипова Р.Р.*<sup>1</sup>, *Стробыкина И.Ю.*<sup>1</sup>, *Кравченко М.А.*<sup>2</sup>, *Катаев В.Е.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

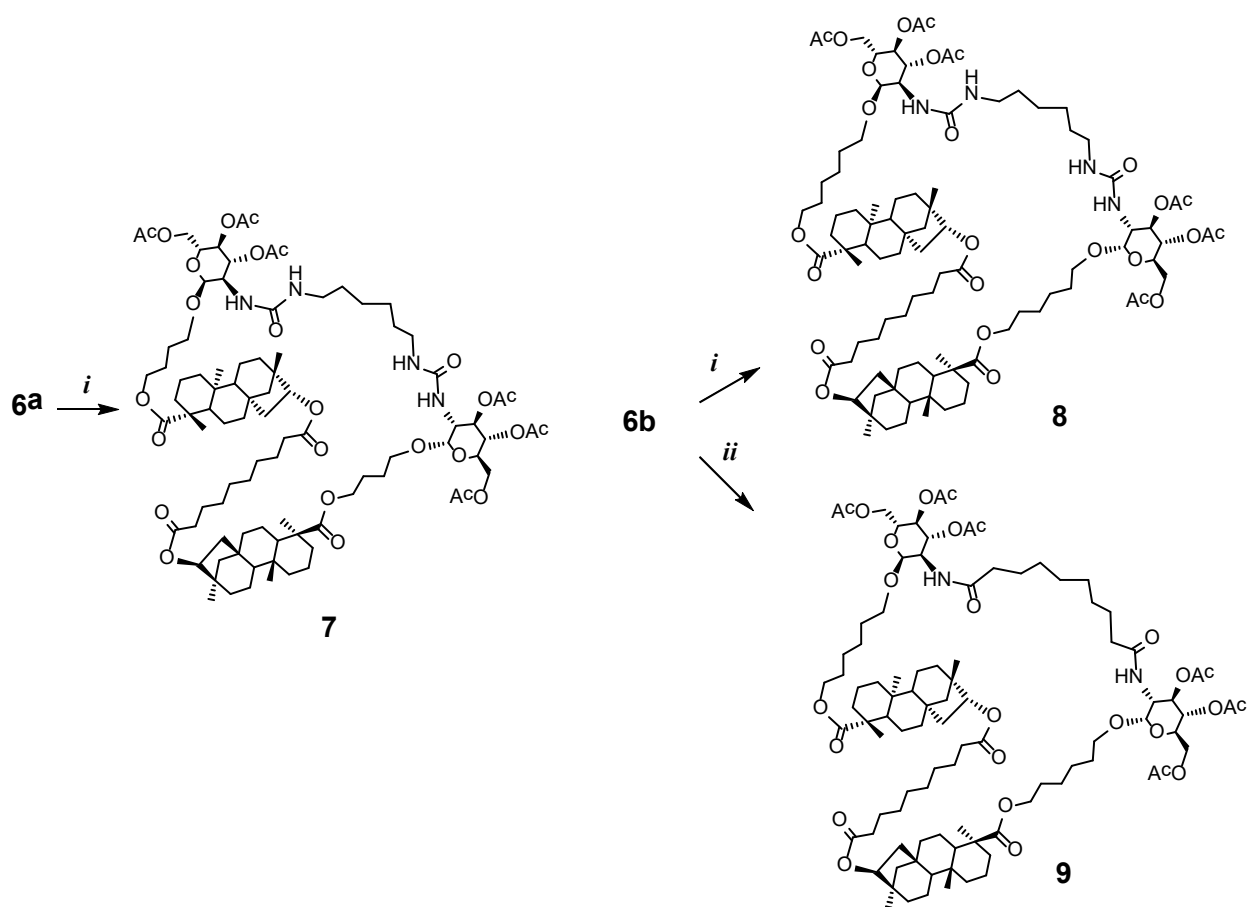
<sup>2</sup> Уральский НИИ Фтизиопульмонологии Минздрава России, 620039, Екатеринбург, ул. 22-го Партсъезда, 50  
e-mail: garifullin.bulat@iopc.ru

В докладе сообщается о синтезе неизвестных ранее макроциклических гликотерпеноидов на основе дитерпеноида изостевиола **1** и глюкозамина **2**. Синтез проводили по конвергентной схеме [1]. Терпеновый путь схемы заключался в превращении изостевиола **1**, полученного из гликозидов растения *Stevia rebaudiana*, в его биядерные производные открытоцепного строения **3a** и **3b** (терпеновые прекурсоры). Углеводный путь схемы заключался в превращении коммерческого гидрохлорида глюкозамина **2** в углеводный прекурсор **4**. На следующей стадии прекурсоры **3** и **4** по реакции Кенигса-Кнорра были объединены в гликотерпеноиды открытоцепного строения **5**, из которых удалением трихлорэтилкарбонатных (Тroc) групп были получены прекурсоры целевых макроциклических гликотерпеноидов – дигликозиды с реакционноспособными аминогруппами **6**.



На заключительной стадии конвергентной схемы взаимодействием диаминов **6** с 1,6-диизоцианатогексаном и дихлорангидридом себаценовой кислоты с выходами 15-40% были получены макроциклические гликотерпеноиды **7-9** [1].

Первичный скрининг их антитуберкулезной активности показал, что они на 98% ингибируют *in vitro* рост лабораторного штамма H37Rv *Mycobacterium tuberculosis* при минимальной ингибирующей концентрации (МИК) 12.5 мкг/мл [1]. Отметим, что хотя активность синтезированных гликотерпеноидов намного ниже активности противотуберкулезного препарата первого ряда изониазида (гидразид изоникотиновой кислоты, МИК 0.1 мкг/мл в контроле), она соответствует активности противотуберкулезного препарата второго ряда пипразинамида (пипразинкарбоксамид, МИК 13 мкг/мл). Поскольку гликотерпеноиды **7-9** и пипразинамид имеют принципиально различную структуру, но проявляют одинаковую туберкулостатическую активность (ингибирование роста микобактерий патогена), можно предположить, что синтезированные макроциклы воздействуют на какую-то пока неизвестную биомишень.



(i)  $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (ii)  $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-50-00014.**

Публикации по гранту

[1] Garifullin B.F., Stroykina I.Yu., Sharipova R.R., Kravchenko M.A., Andreeva O.V., Bazanova O.B., Kataev V.E., Carbohydrate Res., 2016, 431, 15 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2016.05.007>).

## Изучение пероксидной деполимеризации нативного лигнина лиственной и хвойной древесины катализируемой $TiO_2$ в мягких условиях

Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н.

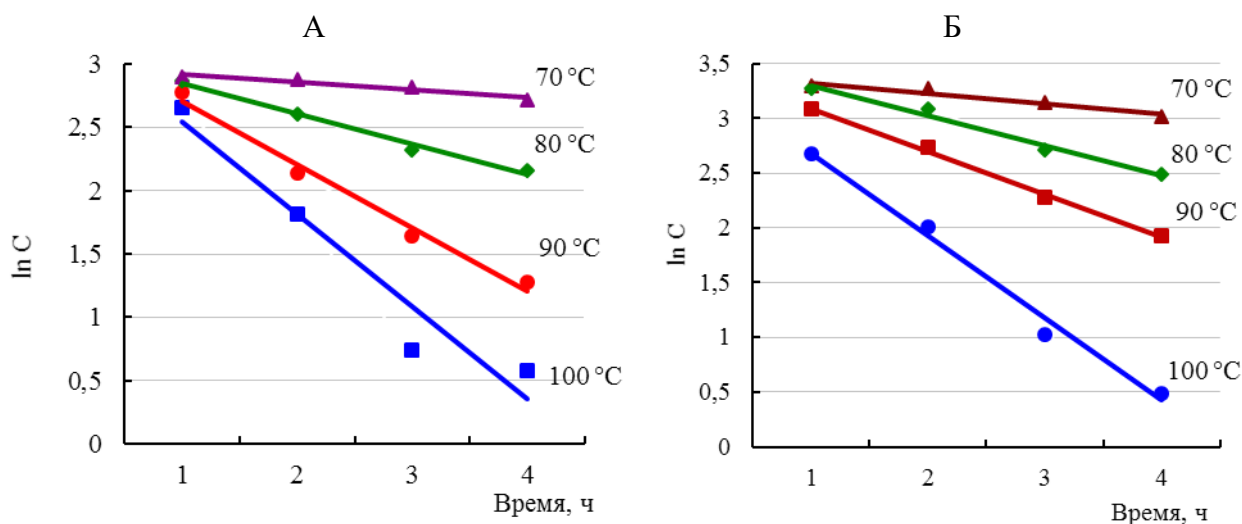
Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок 50/24, г. Красноярск, 660036; эл. почта: bnk@icct.ru

В настоящее время производство целлюлозы является наиболее востребованным направлением химической переработки древесины.

Процессы целлюлозно-бумажной промышленности основаны на использовании опасных и коррозионно-активных серо- и хлоросодержащих делигнифицирующих реагентов. Разрабатываемые экологически безопасные процессы делигнификации используют «зеленые» делигнифицирующие реагенты ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ) и эффективные катализаторы. Они могут успешно применяться для фракционирования древесины на целлюлозу и низкомолекулярные продукты из лигнина и гемицеллюлоз с целью их дальнейшей переработки в ценные химические продукты и биотопливо.

В докладе представлены результаты кинетического исследования «зеленых» процессов пероксидной делигнификации нативного лигнина лиственной (осина, береза) [1,2] и хвойной (пихта) [3] древесины в мягких условиях (70-100 °С, атмосферное давление) в среде уксусная кислота – вода в присутствии суспендированного катализатора  $TiO_2$ . Состав и строение твердых продуктов изучены методами ИКС, РФА, СЭМ и химическими. Низкомолекулярные продукты были идентифицированы с использованием ГХ, ВЭЖХ, ХМС.

Каталитические процессы пероксидной делигнификации древесины изучены в статическом реакторе с перемешиванием. С целью минимизации диффузионных ограничений использовали мелкую фракцию древесины (0,25-0,5 см), интенсивное перемешивание (700 об/мин) и высокое массовое отношение жидкость/древесина (10 – 15).



**Рис. 1.** Влияние температуры пероксидной делигнификации А – лиственной (осина) и Б – хвойной (пихта) древесины на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (5 %  $H_2O_2$ , 25 %  $CH_3COOH$ , 1 %  $TiO_2$ , гидромодуль 15)

Процессы пероксидной делигнификации в среде уксусная кислота – вода имеют сходные кинетические параметры, независимо от природы катализатора ( $H_2SO_4$ ,  $TiO_2$ ) и типа древесины (лиственная, хвойная). Изученные процессы описываются уравнением первого порядка и имеют энергию активации в интервале 76 – 91 КДж/моль. Установленные кинетические параметры

свидетельствуют о незначительном вкладе диффузионных ограничений в изученных условиях делигнификации древесины.

Пероксидная делигнификация лиственной древесины (осина, береза) протекает с более высокой скоростью, чем хвойной древесины (пихта, сосна) поскольку хвойные лигнины имеют более плотно упакованную структуру, преимущественно состоящую из фенилпропановых единиц гваяцильного типа.

В присутствии катализаторов  $H_2SO_4$  и  $TiO_2$  происходит глубокая окислительная деструкция ароматических колец хвойных и лиственных лигнинов с образованием карбоновых и дикарбоновых кислот.

Принимая во внимание сходные кинетические параметры и состав низкомолекулярных продуктов, предполагается одинаковый механизм пероксидной делигнификации для растворенного ( $H_2SO_4$ ) и твердого ( $TiO_2$ ) катализаторов. Окислительная деполимеризация лигнина, вероятно, протекает по гомолитическому механизму в присутствии изученных катализаторов, которые инициируют образование активных гидроксильных ( $\cdot OH$ ) и пероксидных ( $\cdot OOH$ ) радикалов из пероксида водорода.

Предложены схемы интегрированной переработки биомассы древесины, основанные на использовании процесса окислительного фракционирования древесины на целлюлозу и продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз [2,4].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10326.

Публикации по гранту

[1] Yatsenkova O.V., Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N., Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2016, 10.

[2] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C., Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2016, accepted.

[3] Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Yakovlev V.A., Wood Science and Technology, 2016, in press.

[4] Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Kuznetsova S.A., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Levdansky A.V. European Journal of Wood and Wood Products, 2016, in press.

## Теоретическое определение констант таутомерного равновесия в растворе: сопоставление квантово-химического моделирования и машинного обучения

*Гимадиев Т.Р.<sup>1,2</sup>, Маджидов Т.И.<sup>1</sup>, Нугманов Р.И.<sup>1</sup>, Баскин И.И.<sup>3</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>, Варнек А.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Казанский Федеральный Университет, Казань, у. Кремлевская 18;

<sup>2</sup> Страсбургский Университет, Франция, Страсбург, у. Б. Паскаля 1;

<sup>3</sup> Московский Государственный Университет, Москва, Ленинские горы 1;

эл. почта: Timur.gimadiev@gmail.com

Реакционная способность, спектральные и физико-химические свойства соединений сильно зависят от равновесия таутомерных форм, но в базах данных или при моделировании обычно приводятся таутомеры, наиболее стабильные в водных растворах. Ввиду того, что большое количество экспериментов проводится в неводных растворителях или смесях водно-органических сред, предсказание константы таутомерного равновесия как функции от растворителя представляется сложной задачей.

В этой работе были смоделированы логарифмы константы таутомерного равновесия ( $\log K_T$ ) в различных растворителях и их смесях с водой. Для проверки качества модели и сравнения с другими методами было собрано два типа «внешних» тестовых наборов. Каждая реакция была представлена в виде Конденсированного Графа Реакции (КГР) [1], который был использован для получения фрагментных дескрипторов ISIDA. Растворители были представлены с помощью 15 дескрипторов, которые описывают полярность, поляризуемость, кислотность, основность растворителя [1] и температуру. Модели были построены с использованием метода опорных векторов с оптимизацией параметров генетическим алгоритмом. Для полученных моделей среднее квадратичное отклонение (RMSE) составило 0.65  $\log K_T$  единиц при 5-кратном скользящем контроле и 30-кратном повторении. В качестве дополнительной характеристики, определяющей качество модели, использовался процент верно предсказанных доминирующих таутомеров (ППДТ). Доминантный таутомер был верно определен в 84% случаев. «Внешний» контрольный набор данных ТЕСТ1 был предсказан с RMSE 1.63 и ППДТ 54%, ТЕСТ2 - с RMSE 0.73 и ППДТ 87%.

Для сравнения с методами квантовой химии,  $\log K_T$  был предсказан в нескольких чистых растворителях. Для обоих выборок ТЕСТ1 и ТЕСТ2 был использован метод DFT B3LYP/6-311++G(d,p) с континуальной моделью растворителя. RMSE предсказания для ТЕСТ1 и ТЕСТ2 составило 5.8 и 1.62 с ППДТ 48% и 74% соответственно. Таким образом, разработанная модель превосходит квантовохимические расчеты.

**Исследование было выполнено в рамках гранта 14-43-00024 Российского научного фонда.**

Публикации по гранту

1. T. I. Madzhidov, et al. Russian Journal of Organic Chemistry, 2014, 50 (4), 459-463.

## Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение

*Головкина Л.С., Орлова А.И., Чувильдеев В.Н., Савиных Д.О., Михайлов Д.А., Потанина Е.А., Токарев М.Г., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В.*

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, проспект Гагарина 23, г. Нижний Новгород, 603950; эл. почта: golovkina\_lyudmila@mail.ru

Совокупность положительных свойств керамических изделий, в совокупности с низкой себестоимостью и простотой производства обуславливает всестороннее применение керамических материалов в науке, технике, промышленности. Это керамики для медицины, оптики (LED и лазерные технологии), атомной промышленности (в частности инертные топливные матрицы для трансмутации минор-актинидов и матрицы для иммобилизации компонентов РАО), электротехники и т.д.

Основной целью данного проекта является создание керамик и композитов (типа CerMet и CerCer) с высокими теплопроводностью и механическими характеристиками (твердость, трещиностойкость, пластичность), керамик, устойчивых к тепловым стрессам и в коррозионно-активных средах.

При разработке кристаллических форм для этих целей внимание исследователей всего мира привлекают разного состава и строения материалы солевого и оксидного характера как минералоподобные, так и не имеющие природных аналогов. А при разработке технологий изготовления керамических материалов на их основе интерес заслуживают, прежде всего, экономически оправданные и экологически целесообразные подходы.

В рамках настоящего проекта были выбраны соединения – аналоги природных минералов: граната, флюорита, монацита, коснарита (синтетический аналог  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , NZP), шеелита, итаколумита. Все рассматриваемые объекты обладают способностью к широкому изоморфизму, что позволяет моделировать и получать практически бесконечное число химических композиций. Кроме того, становится возможным еще на стадии моделирования соединения планировать необходимые свойства итогового вещества путем выявления механизма влияния катионного и анионного составов на требуемую химическую или физическую характеристику.

Для получения керамических материалов с высокой относительной плотностью использовали метод Spark Plasma Sintering (SPS), который состоит в высокоскоростном нагреве порошкового материала в вакууме путем пропускания импульсов постоянного тока через образец и пресс-форму с одновременным приложением гидростатического давления. Время спекания составляет несколько минут.

Проведённые исследования показали, что варьирование состава материала основы с применением принципов изоморфизма позволяет воздействовать на микроструктуру получаемых керамик, их тепловое расширение (малое или регулируемое), их химические и механические свойства. Установлено, что ввод дополнительных фаз в состав керамик – металлов, оксидов металлов, т.е. создание композитов типа CerMet и CerCer позволяет повысить теплопроводность получаемых материалов, увеличить коэффициент трещиностойкости (что косвенно свидетельствует об улучшении их пластичности). Гидролитические испытания керамических образцов в статическом и динамическом режимах показали их устойчивость в водных средах, что в немалой степени обусловлено высокой относительной плотностью образцов (около 99%).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10464.**

Публикации по гранту

[1] Golovkina L.S., Orlova A.I., Boldin M.S., Sakharov N.V., Nokhrin A.V., Konings R., Staicu D., J. Nucl. Mat., 2016, в печати.

[2] Mikhailov D.A., Malanina N.V., Orlova A.I., Chuvil' deev V.N., Nokhrin A.V., Potanina E.A., Boldin M.S., Sakharov N.V., Belkin O.N., Kalenova M.Yu., J. Nucl. Mat., 2016, в печати.

[3] Mikhailov D., Potanina E., Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N., Belkin O., J. Eur. Ceram. Soc., 2016, в печати.

[4] Орлова А.И., Потанина Е.А., Токарев М.Г., Нохрин А.В., Болдин М.С., Белкин О.А., Сахаров Н.В., Москвичев А.А., Радиохимия, 2016, в печати.

[5] Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Garcia-Granda S., Ж. Неорг. Химии, 2016, в печати.

## Полилактиды на основе полифункциональных циклофанов: стереоселективный синтез карбоксильных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена и их сополиконденсация с олигомолочной кислотой

Стойков И.И., Горбачук В.В., Мостовая О.А., Порфирьева А.В., Степанова В.Б.,  
Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул.  
Кремлёвская 18, г. Казань, 420008;  
эл. почта: leongard87@mail.ru, ivan.stoikov@mail.ru

Одной из актуальных задач, стоящих перед современной химией, является создание новых биосовместимых полимеров с регулируемыми свойствами. Данные материалы находят применение в медицинской диагностике, адресной доставке лекарств. Подобные соединения предназначены для селективного связывания биомолекул с целью их последующего концентрирования, распознавания, переноса, иммобилизации. Широко применимой биоразлагаемой полимерной матрицей является полилактидная, нетоксичная и обладающая высокой биосовместимостью.

Другим компонентом для создания биосенсоров нами были выбраны тиакаликсарены, используемые в качестве строительных блоков для дизайна молекул, способных к распознаванию разного рода субстратов. Макроциклическая платформа тиакаликсарена, обладающая выраженными гидрофобными свойствами, легко подвергается функционализации различными фрагментами, а применение темплатного метода позволяет создавать структуры с расположенными заданным образом в пространстве связывающими группами (конформационные изомеры *конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*). Всё это делает, на наш взгляд, перспективным введение данных циклофанов в полилактидную матрицу для конструирования новых биосенсоров для медицинской диагностики.

Целью первого года выполнения настоящего проекта была разработка подходов к селективной функционализации нижнего обода *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена карбоксильными фрагментами и получению полилактидов путём сополиконденсации синтезированных макроциклических кислот с олигомолочной кислотой.

На настоящий момент синтезированы иминодиуксусные производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в трёх пространственных конфигурациях (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*), содержащие в своём составе восемь карбоксильных групп. Установлено их взаимодействие с красителем Бисмарк коричневый Y, широко применяемым в гистологической практике и лечении онкозаболеваний. Также на основе тиакаликс[4]арена получен ряд новых тетракислот в конфигурации *1,3-альтернат*, в которых варьируется количество двойных связей и заместителей при них. Отдельным направлением работы является синтез новых флуоресцентно активных соединений, содержащих антрахиноновые фрагменты. Установлена их способность к связыванию ряда биологически важных анионов [1], а также подробно изучены их флуоресцентные свойства [2], что открывает потенциальные возможности для конструирования новых сенсоров для медицинской диагностики. Структура и состав всех полученных соединений охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии, ESI масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

Тетракислотные производные тиакаликсарена были выбраны для модификации олигомолочной кислоты как наиболее доступные путем темплатного синтеза карбоксильные макроциклические производные, различающиеся по геометрии и пространственному расположению карбоксильных групп. Сополиконденсация олигомолочной кислоты с тетракислотами на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена проводилась в отсутствие катализаторов в расплаве олигомолочной кислоты при  $180^\circ\text{C}$ . Для гомогенизации смеси тетракислот в конфигурациях *частичный конус* и *1,3-альтернат* и олигомолочной кислоты добавляли низкокипящие органические растворители.

Структура и состав продуктов сополиконденсации производных тиакаликс[4]арена и олигомолочной кислоты изучены методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК, масс-спектрометрии



МАЛДИ, элементного анализа. Влияние макроциклических фрагментов на температурные переходы в материалах установлено методом совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Размеры и морфология агрегатов модифицированной олигомолочной кислоты исследованы комплексом методов: динамического светорассеяния, методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Разработаны способы получения тонких плёнок олиголактоидов и продуктов их конденсации с карбоксилированными тиакаликс[4]аренами на поверхности углеродных электродов как основы формирования биочувствительного слоя биосенсора. Для контроля проницаемости полимерной плёнки использованы методы циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса, показавшие значимое различие в переносе редокс-маркеров (феррицианид-ионы) в указанных плёнках. Рассчитаны гетерогенные константы скорости переноса электрона и установлены критерии качества нанесения полимерных плёнок (отсутствие разрывов, регулярная пористость) по характеристикам электронного обмена. Установлена корреляция кинетических параметров переноса электрона и сопротивления переноса заряда, устанавливаемого с помощью фарадеевской спектроскопии электрохимического импеданса.

Изучены электрохимические реакции восстановления ионов серебра и окислительно-восстановительных превращений фенотиазиновых красителей – маркеров специфических взаимодействий ДНК. Показана зависимость относительного накопления продуктов электронного переноса от природы тиакаликсаренового мостика и толщины покрытия. Установлена возможность получения наноразмерных частиц серебра, удерживаемых в порах покрытия и на поверхности сенсора, и их использования для повышения чувствительности определения тиолов и антиоксидантов

Разработаны способы получения гибридных плёнок олиголактоидов и нативной ДНК с помощью послойной полиэлектролитной сборки с промежуточным осаждением поли(аллиламин гидрохлорида). Установлена зависимость количества осаждаемой ДНК от природы и толщины полимерной подложки. Полученные гибридные покрытия олиголактоид – ДНК охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, показавшей зависимость структурирования поверхности плёнки от природы носителя.

Получены предварительные характеристики ДНК-сенсоров на основе гибридных плёнок олиголактоид – ДНК в высокочувствительном определении противораковых препаратов метиленового синего и даунорубицина. В последнем случае установлен аккумулярующий эффект увеличения отклика в зависимости от количества ДНК в составе слоя. Достигнуты пределы обнаружения даунорубицина  $1 \times 10^{-10}$  М. Полученные результаты найдут применение при создании новых электрохимических биосенсоров с улучшенными характеристиками чувствительности и избирательности определения соединений для медицинской диагностики.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00005.**

Публикации по гранту

[1] Vavilova A.A., Nosov R.V., Stoikov I.I., Mendeleev Commun., 2016 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.11.).

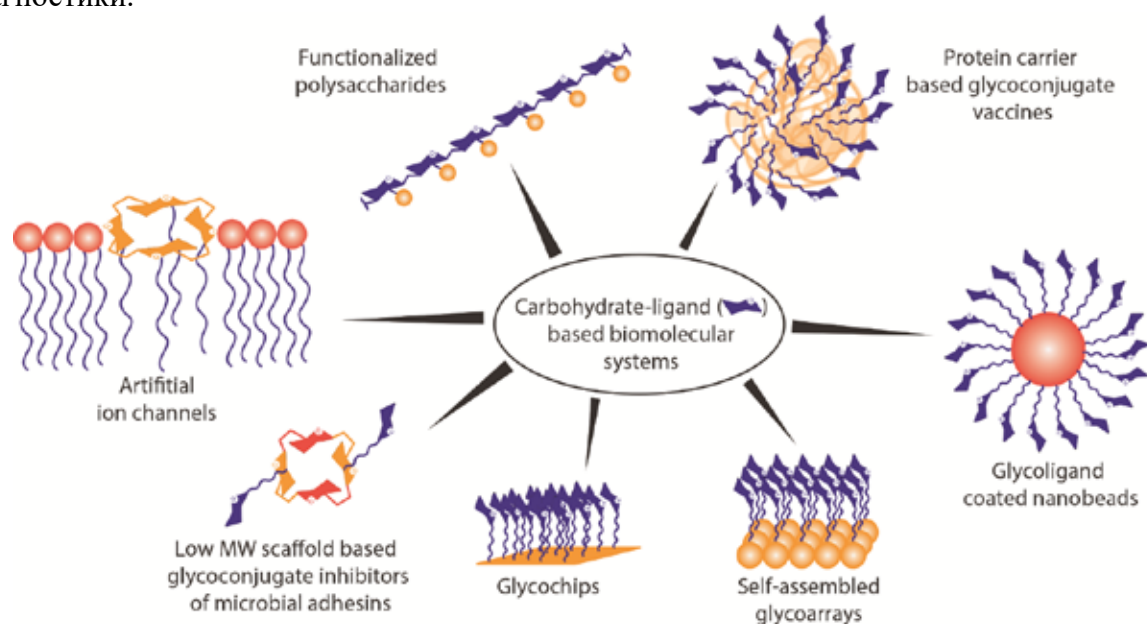
[2] Vavilova A.A., Nosov R.V., Mostovaya O.A., Stoikov I.I., Macroheterocycles, 2016 (doi: 10.6060/mhc160531s).

## Междисциплинарные исследования органических и гибридных биомолекулярных систем, включающих олигосахаридные лиганды

*Генинг М.Л., Крылов В.Б., Яшунский Д.В., Сухова Е.В., Шашков А.С., Комарова Б.С., Гербст А.Г., Усов А.И., Цветкова Е.А., Цветков Д.Е., Пинскер О.А., Ахматов Э.А., Нифантьев Н.Э.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: glyco@ioc.ac.ru

В докладе рассматриваются основные результаты междисциплинарного изучения озаглавленных молекулярных систем (примеры показаны на рис. 1), выполненного в качестве отдельной программы исследований в рамках «институтского» гранта РФФИ 14-50-00126. Проведённые исследования основаны на специально разработанных в ходе данного проекта общих подходах для стерео- и регионаправленного синтеза спейсерированных форм сложных гомо- и гетеросахаридов, структурно родственных фрагментам антигенных полисахаридов клеточной стенки бактериальных и микопатогенов. Полученные соединения были затем использованы для получения и междисциплинарного изучения биоорганических и гибридных молекулярных систем трёх типов, имеющих большой практический потенциал. К ним относятся: (а) олигодентатные конъюгаты, в которых несколько копий биолигандов ковалентно связаны с конформационно подвижными, гидрофильными матрицами на основе циклических олигосахаридов и полимеров; (б) супрамолекулярные гибридные структуры; (в) гибридные молекулярные системы, в которых различные гликолиганды иммобилизованы на твёрдой поверхности с образованием углеводных рядов (от англ. GlycoArrays), имеющих широкое применение для биоинформатики и лабораторной биодиагностики.



**Рис. 1.** Примеры исследованных органических и гибридных биомолекулярных систем, включающих олигосахаридные лиганды (рисунок взят из [1]).

Так же были получены олигомерные и полимерные молекулярные системы, с использованием которых проведён дизайн искусственных ионных каналов, изучены механизмы и созданы регуляторы процессов коагуляции крови, тромбообразования, воспаления, адгезии раковых и здоровых клеток. Получены также макромолекулярные углевод-белковые конъюгаты, прототипы вакцин, показавшие высокую активность в качестве индукторов специфического иммунного ответа. В последнем случае также изучен протективный и антибактериальный эффекты соответствующих иммуноглобулинов.

Выполненные биохимические исследования, опирающиеся на параллельное изучение пространственной организации и конформационной динамики биомолекулярных систем, а также

анализ топологии их связывания биорецепторами, проведены в специально созданном в рамках данного проекта биохимическом модуле - новом подразделении ИОХ РАН, создание и развитие которого финансируется из средств указанного ниже гранта РФФ.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.**

Ключевые публикации по гранту

Обзоры:

[1] Focus Article 1: V.P. Ananikov, E.A. Khokhlova, M.P. Egorov, A.M. Sakharov, S.G. Zlotin, A. V. Kucherov, L.M. Kustov, M.L. Gening, N.E. Nifantiev, *Mendeleev Commun.*, 25 (2015) 75-82 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.03.001).

[2] Focus Article 2: V.P. Ananikov, K.I. Galkin, M.P. Egorov, A.M. Sakharov, S.G. Zlotin, E.A. Redina, V.I. Isaeva, L.M. Kustov, M.L. Gening, N.E. Nifantiev, *Mendeleev Commun.*, 26 (2016) 365-374 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.001).

[3] B.S. Komarova, M.V. Orekhova, Y.E. Tsvetkov, N.E. Nifantiev in A.P. Rauter, T. Lindhorst and Y. Queneau ed. "Specialist Periodical Reports: Carbohydrate Chemistry - Chemical and Biological Approaches", 2015, 41, 187-237 (DOI: 10.1039/9781782620600-00187).

[4] M.L. Gening, E.A. Kurbatova, Y.E. Tsvetkov, N.E. Nifantiev, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, 84 (11), 1100-1113 doi: 10.1070/RCR4574).

[5] B. S. Komarova, Y. E. Tsvetkov, and N. E. Nifantiev, *Chem. Rec.*, 16 (2016) 488-506 (doi: 10.1002/tcr.201500245).

Статьи:

[6] L. Shubina, T. Makarieva, D. Yashunsky, N. Nifantiev, V. Denisenko, P. Dmitrienok, S. H. Jeong, J. Han, S. Dyshlovoy, S. Fedorov, V. Krasokhin, V. Stonik, *J. Nat. Prod.* 78 (2015) 1383-1389. doi: 10.1021/acs.jnatprod.5b00256.

[7] A. Roy, T. Saha, M. L. Gening, D. V. Titov, A. G. Gerbst, Y. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, P. Talukdar, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 17445-17452 (doi : 10.1002/chem.201502656).

[8] N.E. Ustyuzhanina, M.I. Bilan, A.G. Gerbst, N.A. Ushakova, E.A. Tsvetkova, A.S. Dmitrenok, A.I. Usov, N.E. Nifantiev, *Carbohydr. Polym.*, 136 (2016) 826-833 (doi:10.1016/j.carbpol.2015.09.102).

[9] N.K. Akhmatova, E.A. Kurbatova, E.A. Akhmatov, N.B. Egorova, D.Y. Logunov, M.L. Gening, E.V. Sukhova, D.V. Yashunsky, Y.E. Tsvetkov, N.E. Nifantiev, *Front. Immunol.*, (2016) 7:248 (doi: 10.3389/fimmu.2016.00248).

[10] E. Paulovičová, L. Paulovičová, R. Pilišiová, V. Jančinová, D.V. Yashunsky, A.A. Karelin, Y.E. Tsvetkov, N.E. Nifantiev, *Cell. microbiol.*, 18 (2016) 1294-1307 (doi: 10.1111/cmi.12631).

[11] A.A. Karelin, Y.E. Tsvetkov, E. Paulovičová, L. Paulovičová, N.E. Nifantiev, *Eur. J. Org. Chem.*, (2016) 1173-1181 (doi: 10.1002/ejoc.201501464).

[12] E. A. Khatuntseva, A. A. Sherman, Y. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, *Tetrahedron Lett.* 57 (2015) 708-711 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.01.013).

[13] D.V. Yashunsky, E.V. Kulakovskaya, T.V. Kulakovskaya, O.S. Zhukova, M. V. Kiselevskiy, and N.E. Nifantiev "Synthesis and biological evaluation of cyanogenic glycosides", *J. Carbohydr. Chem.* 34 (2015) 460-464 (doi: 10.1080/07328303.2015.1105249).

Поданы заявки на патенты:

[14] Л.К. Шубина, Т.Н. Макарьева, В.А. Стоник, Н.Э. Нифантьев, Д.В. Яшунский, С.Н. Jeong, I.-S. Song, H.K. Kim, N. Kim, J. Han, «Кардиопротекторная фармацевтическая субстанция и способ ее получения» (Заявка на патент РФ 2016121232, 31-05-2016)

[15] L.K. Shubina, T.N. Makarieva, V.A. Stonik, N.E. Nifantiev, D.V. Yashunsky, S.H. Jeong, I.-S. Song, H.K. Kim, N. Kim, J. Han, "Neopetrosides A and B, and Synthesis thereof" (Korean patent application 10-2016-0067450 (1-1-2016-0524960-07; 31-05-2016).

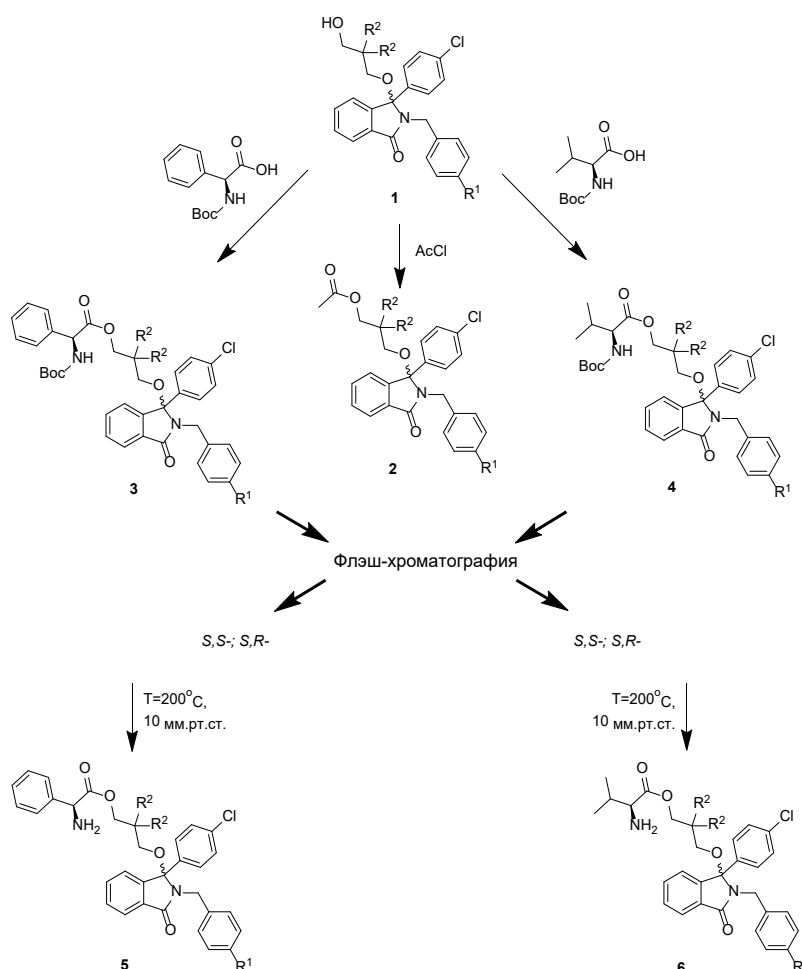
## Получение низкомолекулярных асимметрических реактиваторов белка p53

*Григорьева Т.А., Гарабаджиу А.В., Трибулович В.Г.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), НИЛ «Молекулярная фармакология», Московский проспект, 26, г. Санкт-Петербург, 190013; эл. почта: rozentatiana@gmail.com

Низкомолекулярные соединения, способные реактивировать онкосупрессорную функцию белка p53, в последнее десятилетие являются объектом интенсивных исследований. К настоящему моменту разработано значительное количество перспективных кандидатов, действие которых основано на ингибировании взаимодействия p53 с E3-лигазой MDM2. В частности, производные 2-индолинона и изоиндолинона зарекомендовали себя в качестве эффективных агентов, способных проявлять высокую целевую активность при низкой общей токсичности.

С целью получения новых реактиваторов белка p53 нами были синтезированы ацильные производные замещенного изоиндолинона (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема синтеза производных 2,3-замещенных гидроксиизоиндолинонов.

В отличие от исходных соединений **1** и ацетатов **2**, сложные эфиры L-аминокислот **3-6** имеют по два оптических центра, что делает принципиально возможным разделение пар таких диастереомеров без применения хиральной хроматографии.

Нами было установлено, что в ахиральной системе с помощью обращенно-фазной ВЭЖХ могут быть разделены только производные N-Boc-защищенных аминокислот **3,4**, в отличие от конечных продуктов **5,6**. Повышение селективности разделения достигалось путем понижения силы элюента,

в случае прямофазной флэш-хроматографии такой подход позволил оптимизировать препаративное разделение и выделить диастеремеры **3,4** в чистом виде [1].

При анализе количественных параметров хроматографии отчетливо прослеживаются тенденции к улучшению разделения при переходе к диметил-замещенной боковой алифатической цепи от незамещенной и при переходе к хлор-замещенному бензильному фрагменту от незамещенного.

Термическое снятие защиты с полученных веществ позволило получить индивидуальные изомеры сложных эфиров аминокислот, что подтверждено ЯМР и ВЭЖХ-МС.

Молекулярный докинг показал, что наличие гибкого «мостика» между жесткими участками низкомолекулярного ингибитора обеспечивает оптимальное расположение молекулы любого изомера в гидрофобной полости MDM2. Полученные расчетные данные, свидетельствующие о наличии p53-реактационной способности у каждого из рассматриваемых оптических изомеров, подтверждены *ex vivo* при помощи имиджинговой системы Operetta («PerkinElmer») с использованием созданной в нашей лаборатории клеточной линии, в которой изменение уровня белка p53 приводит к изменению интенсивности свечения белка EGFP.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10358.**

Публикации по гранту

[1] Григорьева Т.А., Гарабаджиу А.В., Трибулович В.Г., Журнал общей химии, 2016, в печати.

## Синтез трифенилфосфониевых производных бетулиновой кислоты в качестве индукторов митохондриального пути апоптоза раковых клеток

*Губайдуллин Р.Р., Спивак А.Ю., Одинокоев В.Н.*

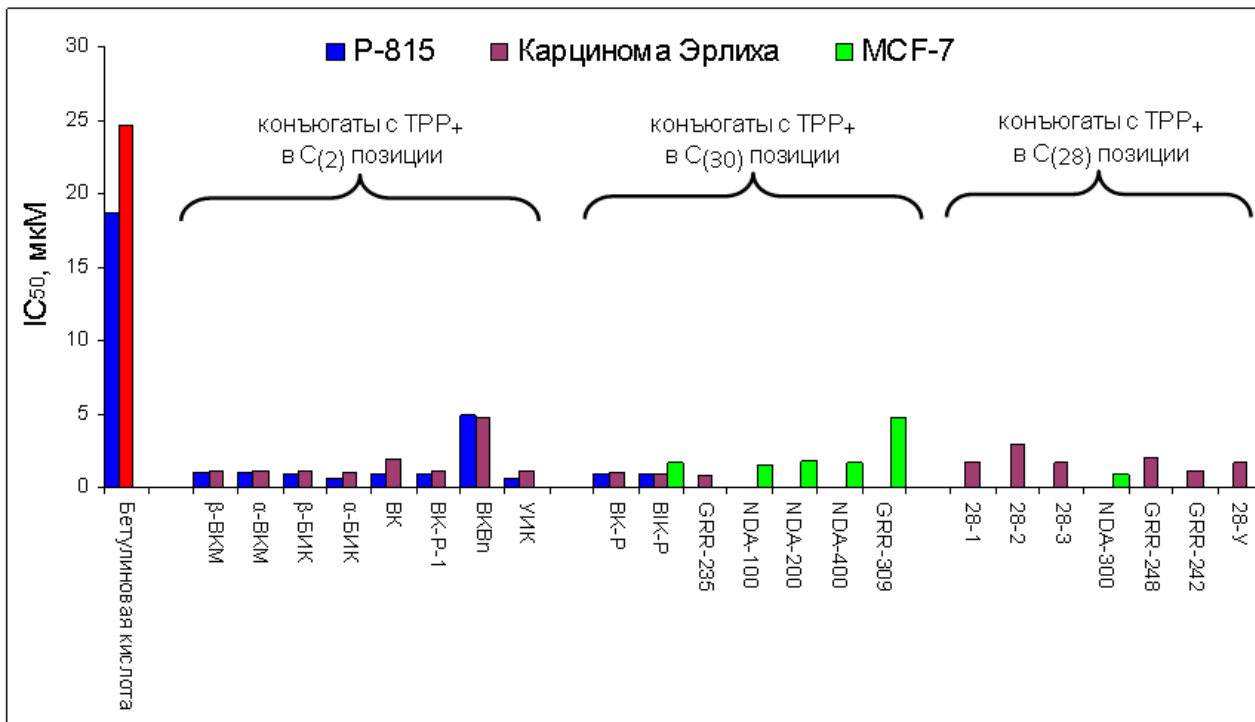
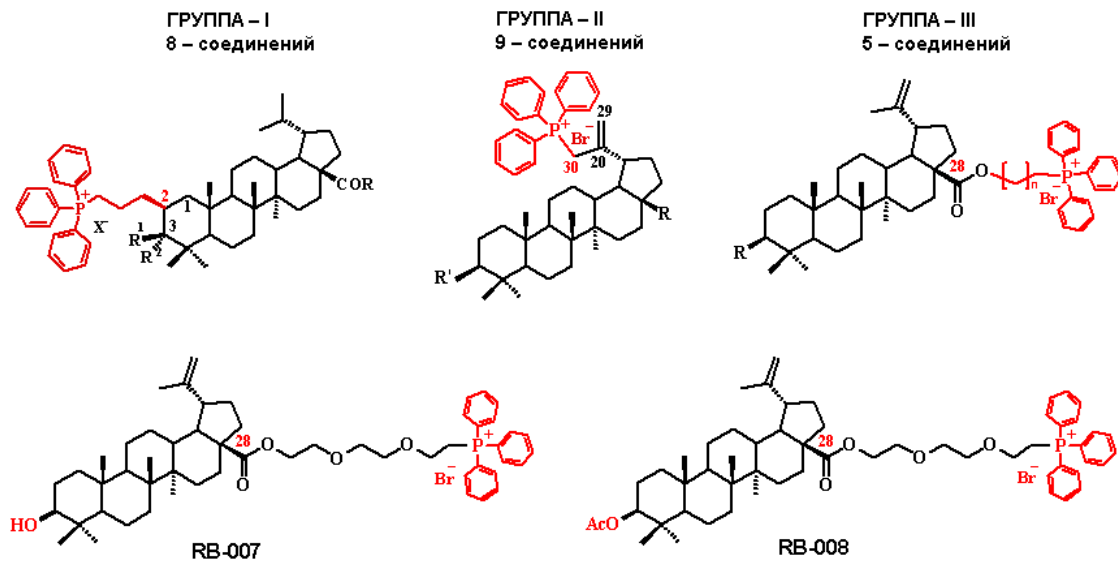
ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября 141, г. Уфа, 450075;  
эл. почта: rinatg83@mail.ru

Большинство используемых в современной противоопухолевой химиотерапии препаратов направлено на повреждение генома или аппарата деления опухолевых клеток. Поскольку опухолевые клетки характеризуются высокой гетерогенностью и нестабильностью генома у них быстро развивается множественная лекарственная резистентность к цитостатикам и применение нового противоопухолевого лекарственного средства со старым механизмом действия становится не целесообразным. В связи с этим проводятся активные исследования по созданию новых противораковых препаратов, направленных на заранее установленные внутриклеточные мишени, которые важны для выживания опухолевых клеток.

В последние годы в качестве перспективной универсальной мишени противоопухолевой терапии рассматриваются митохондрии. Эти органеллы присутствуют во всех типах опухолевых клеток. Выявлена их ключевая роль в неоплазии, клеточной дифференцировке, окислении, гипоксии и смерти клеток. Трансмембранный потенциал митохондрий солидных опухолевых клеток значительно выше, чем у нормальных клеток, что может привести к избирательной аккумуляции положительно заряженных молекул в митохондриях злокачественно трансформированных клеток.

Цель исследования проекта заключается в разработке митохондриально-нацеленных противоопухолевых лекарственных агентов на основе конъюгатов бетулиновой кислоты и ее производных с катионом трифенилфосфония. Бетулиновая кислота относится к группе противоопухолевых агентов «митоканов», индукторов митохондриального пути апоптоза раковых клеток. Она проявляет цитотоксическую активность против опухолевых клеток разного типа, при этом малотоксична по отношению к животным. Однако низкая биодоступность не позволяет бетулиновой кислоте достичь мишени и получить максимальный терапевтический эффект. Липофильный мембранопроникающий трифенилфосфониевый катион использован нами как средство доставки бетулиновой кислоты в митохондрии опухолевых клеток.

В рамках выполнения проекта проведен дизайн и синтез **22** производных бетулиновой кислоты с трифенилфосфониевым катионом, в которых молекулы тритерпеноида связаны полиметиленовыми или полиэтиленгликолевыми спейсерами с одним или двумя трифенилфосфониевыми катионами при С-2, С-28 или С-30 позициях, через углерод-углеродную или эфирную связи. Фармакологические испытания проведенные в ООО «ИФАР» (г. Томск) показали, что все полученные трифенилфосфониевые соли проявили хорошую противоопухолевую активность против мышинных клеток (карцинома Эрлиха, мастоцитомы Р-815) и клеток человека (MCF-7) ( $IC_{50} < 2 \mu g/mL$ ). Присутствие трифенилфосфониевого катиона значительно усилило цитотоксическую активность соединений по сравнению с бетулиновой кислотой ( $IC_{50} 25 \mu g/mL$ ), в то время как модификация структуры терпенового скелета заметно не влияла на цитотоксичность [1]. Скрининг соединений **RB-007** и **RB-008**, проведенный в Национальном институте рака США на панели NCI 60 клеток (программа NCI 60 Cell One-Dose Screen) показал, что при концентрации исследуемых веществ  $10^{-5} M$  оба соединения проявили высокую цитотоксическую активность на всех 60 клеточных линиях. Среднее и максимальное значение летальности для соединения **RB-007** составило соответственно 80% и 98% (Non-Small Cell Lung Cancer, NCI-H322M). Для соединения **RB-008** составило соответственно 82% и 98% (Melanoma SK-MEL-5).



**Рис. 1.** Цитотоксическая активность бетулиновой кислоты и 22 трифенилфосфониевых солей в отношении мастоцитомы P-815, карциномы Эрлиха и MCF-7.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10051.

Публикации по гранту

[1] Spivak A.Yu., Nedopekina D.A., Khalitova R.R., Gubaidullin R.R., Odinokov V.N., Bel'skii Yu.P., Bel'skaya N.V., Khazanov V.A., Med. Chem. Research, 2016, в печати.

## Кристаллизация на границе раздела раствор – газ как способ получения пленок, микротрубок и нанокристаллов неорганических фторидов

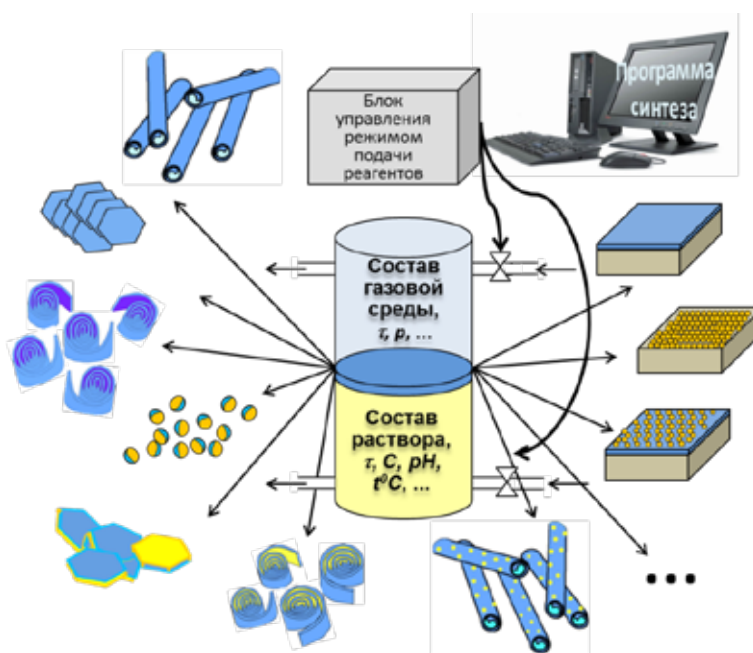
*Гулина Л.Б., Толстой В.П., Кодинцев И.А., Кукло Л.И., Лобинский А.А., Фатеев С.А.*

[l.gulina@spbu.ru](mailto:l.gulina@spbu.ru)

Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Процесс кристаллизации является наиболее важным этапом, обуславливающим не только форму, состав, строение, морфологию, но и свойства формирующегося материала. В настоящее время детально изучены и широко применяются на практике многочисленные способы получения кристаллов из растворов, расплавов, на поверхности твердых тел из жидкой или газовой фазы, с помощью твердофазного синтеза и пр. Наряду с этим, процесс образования кристаллов в мягких условиях в результате межфазной реакции, протекающей на поверхности раствора, является наименее изученным и адаптированным для получения новых материалов.

Целью данной работы является развитие методологии синтеза наноматериалов в результате проведения реакций на границе раздела между молекулами газа и жидкофазным реагентом. Как показали наши предварительные исследования, такой подход к синтезу является перспективным для получения нового поколения функциональных материалов, а именно нано- и микро- трубок неорганических соединений, 2D нанокристаллов, нано- и микро- частиц Януса, нанослоев и упорядоченных массивов наночастиц на поверхности подложек (Рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение синтеза наноматериалов в результате взаимодействия реагентов в жидком и газообразном состояниях на границе раздела раствор – газ.

На данном этапе проводится комплексное изучение кристаллизации неорганических фторидов в результате реакции между водным раствором соли металла и газообразным фтористым водородом. На примере синтеза фторида лантана показана возможность получения 2D нанокристаллов, пленок и микротрубок с морфологией микросвитков. Большое внимание уделено исследованию особенностей образования нанокристаллов при использовании в качестве реагента раствора, содержащего смесь катионов, конкурирующих между собой при взаимодействии с фтористым водородом на границе



раздела. В широких пределах концентраций проанализировано влияние состава раствора реагента, в первую очередь концентрации катиона-допанта (Sr, Eu, Nd, Sc), на состав, свойства, морфологию кристаллов фторида лантана [1]. Впервые изучено взаимодействие смеси газообразных реагентов  $\text{SiF}_4$  и HF с катионами лантана на поверхности водного раствора и показана возможность получения микротрубок композита  $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [2]. С точки зрения практического применения перспективным представляется получение люминесцентного материала на основе нанокристаллов фторида лантана с морфологией трубок или пленок [3]. Значительным при создании новых материалов ионикой является полученный нами результат исследования подвижности ионов фтора в  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  поликристаллическом материале, синтезированном на границе раздела раствор – газ, который обладает рекордным значением коэффициента фторионной диффузии среди известных к настоящему моменту проводников со структурой тисонита [4].

Другим важным достигнутым результатом представляется определение условий синтеза нового типа материалов на основе фторидов лантаноидов, а именно, так называемых “губчатых” (sponge) нанокристаллов. В докладе впервые приводятся условия их синтеза и результаты исследования методами СЭМ и ПЭМ высокого разрешения.

**Благодарность. Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 16-13-10223.**

Публикации по гранту

L.Gulina, V. Tolstoy, invited report on Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), San Sebastian, Spain, 2016, P. 8-10.

Л.Б. Гулина, В.П. Толстой, А.А. Лобинский, Ю.В. Петров, Журнал Общей Химии, 2016, 86, принято в печать.

Л.Б. Гулина, В.П. Толстой, устный доклад на IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, Россия, 2016, С. 111-112.

L.B. Gulina, M. Schäfer, A.F. Privalov, V.P. Tolstoy, I.V. Murin, M. Vogel, Journal Fluorine Chemistry, 2016, 188, P. 185-190. DOI 10.1016/j.jfluchem. 2016.07.006.

## Механизмы нуклеации и особенности формирования оксидных наноструктур в условиях ограниченности процессов массопереноса

Альмяшева О.В.<sup>1,2</sup>, Василевская А.К.<sup>1</sup>, **Гусаров В.В.<sup>1</sup>**, Красилин А.А.<sup>1</sup>, Ломанова Н.А.<sup>1</sup>, Попков В.И.<sup>1,3</sup>,  
Проскура О.В.<sup>1,3</sup>, Тугова Е.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
victor.v.gusarov@gmail.com

Основное внимание в работе сосредоточено на рассмотрении процессов нуклеации, для которых классическая термодинамическая модель формирования критического зародыша не может быть использована. В качестве примеров рассматриваются: формирование зародышей твердой фазы при образовании оксидных наночастиц типа «ядро-оболочка»; формирование соединений со значениями параметров элементарной ячейки, сопоставимыми по величине с размерами критического зародыша, определенными при термодинамических расчетах; скручивание гидросиликатных наносвитков. В проведенном исследовании показано, что для перечисленных случаев необходима формулировка нового или существенная корректировка существующего термодинамического понятия критического состояния вещества, в котором происходит формирование зародыша новой фазы.

На первом этапе исследования экспериментально изучены процессы формирования наноструктур различной морфологии в оксидных системах, содержащих флюорито- и перовскитоподобные фазы, а также другие железосодержащие оксидные соединения, в том числе, гидросиликатные наносвитки. Показано, что образование этих наноразмерных структур из исходной композиции методами "мягкой" химии, а также в процессе быстропротекающих химических реакций проходит через некоторые критические состояния вещества, природа которых не может быть описана классическими моделями феноменологической термодинамики и кинетики нуклеации, основанными на формировании критического зародыша.

Рассмотрены особенности нуклеации при образовании оксидных наноструктур на основе неоднородных по составу и строению наночастиц с распределенным в пространстве положением компонентов, которое в первом приближении может рассматриваться как структура типа «ядро-оболочка».

Проанализированы подходы к описанию фазообразования в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$ , в которой формируются слоистые перовскитоподобные фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с параметрами перовскитоподобного блока, достигающими нанометровых значений и сопоставимыми с размерами термодинамически рассчитанного значения критического зародыша. Показана потенциальная возможность формирования таких соединений путем последовательного встраивания перовскитоподобных слоев в структуру.

Показана роль структурных предшественников и размеров кластеров, выступающих в роли строительных блоков при формировании перовскитоподобных оксидов в режиме быстропротекающих реакций.

Рассмотрена возможность введения понятия «критическое состояние вещества» в условиях нуклеации частиц типа гидросиликатных наносвитков различной морфологии - конических и цилиндрических наночастиц, которая базируется на определении критического угла отклонения бислоя от слоистой наночастицы пластинчатой морфологии. Показано, что данное критическое состояние вещества в процессе нуклеации наносвитков не связано непосредственно с размером частиц, а зависит от соотношения значений реальной и равновесной кривизны скручивающегося напряженного гидросиликатного бислоя.

Предложены варианты использования рассмотренных наночастиц для получения функциональных материалов.

По материалам работы по проекту в 2016 году опубликованы работы [1-3], принята к печати работа [4], отправлена в печать работа [5] и подготовлены к печати две работы, которые будут отосланы в журналы, индексируемые WoS, в этом году.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

Публикации по гранту

[1] Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Журнал прикладной химии, 2016, 89, 689.

[2] Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В., Журнал общей химии, 2016, 86, 1605.

[3] Красилин А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В., Журнал общей химии, 2016, в печати.

[4] Попков В.И., Альмяшева О.В., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В., Доклады Академии наук, 2016, в печати.

[5] Комлев А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Журнал прикладной химии, 2016, в печати.

## Супрамолекулярные сетчатые структуры с индуцированной хиральностью для электрохимических сенсоров

*Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Сухарева Д.А., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.*

Башкирский государственный университет, улица Заки-Валиди, 32, г.Уфа, 450076;  
эл. почта: guscov@mail.ru

Создание поверхностей с упорядоченными свойствами является одной из основных задач современной химии. В этой связи интерес привлекают супрамолекулярные структуры урацила, его производных и схожих гетероциклических соединений. Такие структуры отличает способность к самосборке на различных поверхностях, а также возможность варьирования строения и полярности супрамолекулярной сетки. Поэтому представляет интерес использование подобных супраструктур для модифицирования различных поверхностей, например, поверхности графитовых и стеклоуглеродных электродов, а также поверхностей различных сорбентов.

В качестве модификаторов, способных к формированию сетчатых супрамолекулярных структур изучены урацил, 6-метилурацил, 5-фторурацил, меламина и циануровая кислота. Урацил образует ряд супрамолекулярных ансамблей ленточного и сетчатого строения, в зависимости от концентрации молекул на модифицируемой поверхности, 6-метилурацил также образует ленточную структуру при сравнительно небольшом количестве модификатора, а при увеличении его содержания образуется устойчивая сетчатая структура, имеющая в своём составе полости размером  $9\text{ \AA}$ . 5-фторурацил образует только сетчатую структуру с размером полостей около  $7\text{ \AA}$ , причём полости характеризуются высокой гидрофобностью. Двумерная супраструктура меламина не образует полостей и образуется даже при его низких концентрациях. Циануровая кислота образует устойчивую двумерную структуру с размером полостей около  $11\text{ \AA}$ , расположенных перпендикулярно поверхности.

Для многих таких структур характерна супрамолекулярная хиральность – несимметричное пространственное расположение компонентов в супрамолекулярном ансамбле, формируемое за счёт образования нековалентных связей. Супрамолекулярная хиральность связана как с хиральностью исходных молекул, так и с их взаимным расположением в супрамолекулярной структуре. Это позволяет формировать хиральные 1D, 2D или 3D супрамолекулярные структуры с использованием ахиральных молекул, в частности, при воздействии внешних факторов на процессы формирования супрамолекулярных структур. В качестве индуцирующих или усиливающих хиральность внешних факторов применяют поляризованный свет, оптически чистые растворители, температуру и даже изменение направления вращения мешалки во время размешивания раствора.

В представленной работе изучены возможности и условия модифицирования поверхности графитовых, металлических и стеклоуглеродных электродов супрамолекулярными структурами для создания чувствительных к энантиомерам лекарственных средств и биологически активных веществ электрохимических сенсоров. Для индуцирования супрамолекулярных структур применяли направленное перемешивание раствора ( $>500$  об/мин) и введение оптически чистого вещества (D-ментола) с соотношением модификатора и оптически чистого вещества 50:1. Показано, что получаемые таким способом электрохимические сенсоры способны проявлять энантиоселективность в широком диапазоне температур и стабильны во времени.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10257.

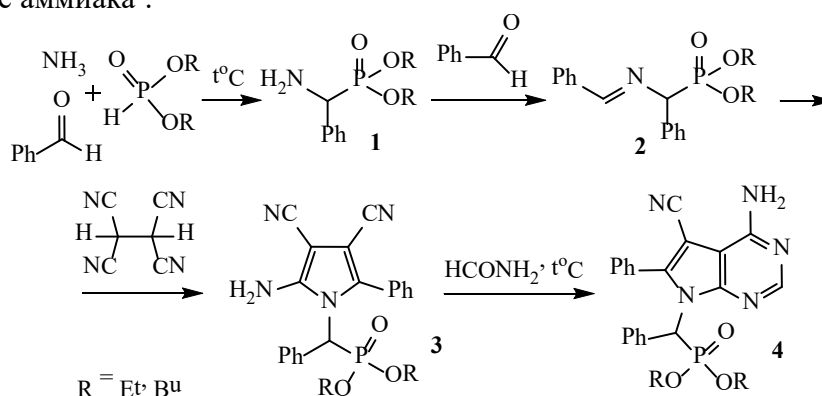
## Аминофосфонаты и пираны в синтезе цианосодержащих гетероциклов – цитостатиков

*Давыдова В.В., Васильев А.Н., Насакин О.Е., Еремкин АВ., Шевердов В.П., Марьясов М.А., Казанцева М.И.*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,  
Московский пр., 15, Чебоксары, 428015.

Среди азотсодержащих гетероциклов в живой природе чрезвычайно значимы производные пиррола. Так, хлорофиллу принадлежит выдающаяся роль в фотосинтезе, сложная порфириновая структура лежит в основе витамина В<sub>12</sub>, который участвует в работе кроветворных органов (костный мозг) и применяется для лечения ряда заболеваний. Известны также ферментные системы, в составе которых в качестве простетической группы участвуют так называемые В<sub>12</sub>-коферменты, или кобамидные коферменты, входящие в состав ферментов каталазы, пероксидазы и цитохромов, участвующих в переносе электронов при окислительных процессах в клетках. Продолжая исследования цианосодержащих пирролов, проявляющих разнообразную биоактивность, и с целью получения потенциальных цитостатиков разработали методы их фосфорилирования. Прямое фосфорилирование цианосодержащих гетероциклов затруднено или невозможно. Поэтому для синтеза потенциальных цитостатиков мы решили воспользоваться необычными синтетическими возможностями 1,1,2,2-тетрацианоэтана.

Для синтеза оснований Шиффа нами использовались легкодоступные α-аминофосфонаты 1, синтезируемые по реакции Кабачника-Филдса альдегидов с диалкилфосфитами в насыщенном спиртовом растворе аммиака<sup>1</sup>.

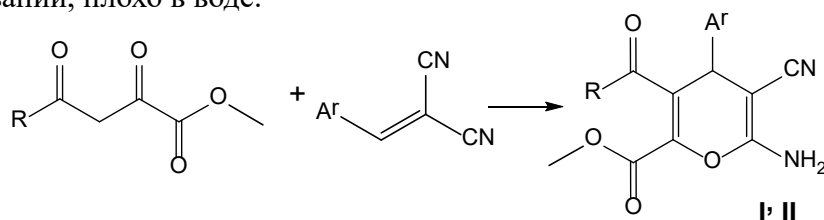


Фосфорилированные азометины 2 получали по описанной в литературе методике<sup>2</sup>. Последующее добавление к маслообразному основанию Шиффа 2 тетрацианоэтана в спиртовой среде приводит к выделению из раствора пиррола 3. Синтезированные пирролы легко вступают во взаимодействие с формамидом по о-енаминонитрильному фрагменту с образованием соответствующих пирроло[2,3-d]пиримидинов 4. Структуры полученных соединений 3 и 4 предложены исходя из данных ИК- и масс-спектров.

Синтезированные пирролы, содержащие о-енаминонитрильный фрагмент, представляют собой ценные синтоны, позволяющие получать сложные фосфорилированные гетероциклы. В то же время наличие фосфорсодержащего заместителя, вероятно, должно увеличить биодоступность синтезированных соединений. Такое уникальное сочетание указанных функциональных групп в полученных гетероциклах определяет необходимость их дальнейшего изучения с целью синтеза новых соединений, недоступных другими методами.

Нами в течение ряда лет проводятся систематические исследования алкилирования полицианидами различных нуклеофильных фрагментов в органических соединениях. По результатам испытаний противоопухолевой активности полученных соединений в Национальном институте рака

США по программе NCI 60 Cell One Dose Screen обнаружено, что наивысшей активностью, более высокой, чем у известных препаратов бусульфан и цисплатин обладают пираны. Это натолкнуло нас на мысль использовать мягкое алкилирование нуклеофильных фрагментов ДНК различных опухолей для создания нового поколения цитостатиков. С этой целью синтезированы цианопроизводные пиранов, а именно метил 3-ацил-6-амино-4-арил-5-циано-4*H*-пиран-2-карбоксилаты I, II, по реакциям взаимодействия метиловых эфиров 2,4-диоксобутановых кислот с 2-арилиденмалонитрилами и изучена их биологическая активность. Все синтезированные пираны имеют общий скелет, в положении 6,5 енаминонитрильную группировку. Эти, впервые полученные нами, структуры (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , PCA) в настоящее время взяты за базовые для получения цитостатиков. Все синтезированные соединения хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, спиртах при нагревании, плохо в воде.



Ar = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (I), 4-MeOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II); R = CH<sub>3</sub> (Ia, IIa), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Ib, IIa), 2-Fu (Ic, IIc), 2-Thienyl (Id, IId), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (IIb), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IIf)

Бактериостатическую активность соединений I, II оценивали по величине минимальной подавляющей концентрации (МПК) в мкг/мл, которая задерживала рост бактериальных культур. МПК для полученных соединений во всех случаях составила 1000 мкг/мл. Для соединения IIa обнаружена высокая анальгетическая активность.

Жаропонижающее действие оценивали по уменьшению гипертермии через 30 мин, 1, 2 и 3 часа после введения исследуемого вещества беспородным белым крысам обоего пола. Среди изученных соединений соединение IIc показало активность, превысившую действие препарата сравнения – ацетилсалициловой кислоты.

Влияние на антителогенез для соединений II оценивали по числу антителобразующих клеток (АОК). Вещества исследовали в концентрациях 50 мг/кг. При анализе результатов исследований было обнаружено статистически значимое угнетающее влияние на количество АОК в селезёнке мышей у соединений IIa, IIb, IIe и IIf. Таким образом, данные соединения снижают выраженность антителогенеза и угнетают гуморальный иммунный ответ.

По результатам биологических испытаний можно заключить, что среди метил 3-ацил-6-амино-4-арил-5-циано-4*H*-пиран-2-карбоксилатов возможен поиск биологически активных веществ с анальгетическим, жаропонижающим и иммуносупрессивным действием.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-13-10029.**

Публикации по гранту

[1] Шевердов В.П., Насакин О.Е., Давыдова В.В., Хрусталева В.Н., Журнал общей химии., 2015. Т.85. Вып.10. С.1653-1658. (doi: 10.1134/S1070363215100114)

[2] Марьясов М.А., Давыдова В.В., Шевердов В.П., Насакин О.Е., Гейн В.Л. Хим.-фарм. журн. 2016. Т.50. №8. С.22-25.

[3] Марьясов М.А., Шевердов В.П., Насакин О.Е. Хим.-фарм. журн. 2016. Т.50. №9. С.56-58.

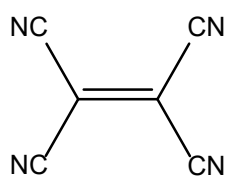
## Цианоорганика - база для создания новых алкилаторов-цитостатиков

Насакин О.Е., *Давыдова В.В.*, Шевердов В.П., Марьясов М.А., Еремкин А.В.,  
Васильев А.Н., Казанцева М.И.

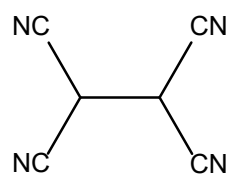
Чувашский государственный университета им. И.Н.Ульянова,  
Московский пр., 15, Чебоксары, 428015

Помимо сердечно-сосудистых, рак остается одним из наиболее серьезных заболеваний человечества. Несмотря на создание чрезвычайно дорогостоящих лекарств онкологические заболевания являются одной из основных причин смерти во всем мире. По прогнозам, число случаев смерти от онкологических заболеваний в мире будет продолжать расти и в 2030 году достигнет 12 миллионов. В связи с этим, синтез новых цитостатиков чрезвычайно актуален. Одной из важнейших групп противоопухолевых препаратов является группа алкилирующих. (приблизительно 30% от всех цитостатиков, стоимость на рынке – более \$ 100 млрд.) Клинические испытания первого из них трихлорэтиламина были начаты в 1942 г., что явилось началом эры современной химиотерапии опухолей. В настоящее время в медицинской практике используются менее токсичные производные бис-(бета-хлорэтил)амин (сарколизин, хлорамбуцил, циклофосфамид, эмбихин и др.). Вслед за бис-(бета-хлорэтил)аминами были получены цитостатические алкилирующие соединения других химических групп: этиленимины и этилендиамины (тиофосфамид), алкилированные сульфонаты, производные метансульфоновой кислоты (бусульфан), триазены, препараты платины, нитрозомочевин (ломустин, кармустин, фотемустин, нитрозометилмочевина). Существенным недостатком всех этих соединений является: чрезвычайная токсичность - (хлорэтил)амины – боевые отравляющие соединения, собственная канцерогенность (нитрозо-метилмочевин), неспецифичность в отношении клеточного цикла. Все это приводит к негативному воздействию противоопухолевых препаратов - их иммунодепрессивное действие, которое может ослабить защитные силы организма и облегчить развитие инфекционных осложнений. Для предупреждения возможных инфекций, обусловленных подавлением иммунитета, используют антибиотики. Прием больными вышеуказанного часто сопровождается тошнотой, рвотой, потерей аппетита, диареей. Для купирования данных эффектов используют антагонисты серотониновых 5-HT<sub>3</sub> рецепторов и блокаторы дофаминовых D<sub>2</sub> рецепторов. При попадании на кожу и слизистые оболочки возможно раздражающее действие и развитие абсцессов, при введении растворов под кожу возможна некротизация тканей, часто сопровождаемая также тошнотой, рвотой, потерей аппетита, диареей. Это иногда приводит к отказу больных от химиотерапии.

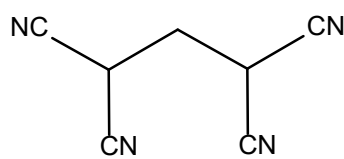
Мы поставили себе целью *создание принципиально новых «мягких» алкилаторов*. При этом обратили внимание на цианогенные гликозиды, хорошо представленные в высших растениях (2650 видов среди 130 семейств). Самым известным из них является амигдалин. Он был впервые выделен в 1830 году французскими химиками и использовался в качестве противоракового средства в России уже с 1845 г. Механизм действия этих соединений заключается в генерировании из них синильной кислоты с ее специфической токсичностью. Исследуя изолированные циано(карбонитрильные) группы, мы нашли, что таковые, не включенные в состав гликозидов, ведут себя иначе. Они не инициируют образование синильной кислоты, а координируются с нуклеофильными центрами молекул (в том числе и в ДНК, РНК) с последующим внедрением в них! На этом пути мы нашли целый ряд простых исходных соединений: тетрацианоэтилен, тетрацианоэтан, 1,1,3,3-тетрацианопропан, оксид тетрацианоэтилена, (1-4), из которых очень легко с высокими или количественными выходами получают чрезвычайно сложные циклические и гетероциклические органические соединения (5-8). Все они содержат от одной до четырех карбонитрильных групп. По договорам сотрудничества мы испытали много соединений типа 5-8 на противоопухолевую активность в НОЦ «Фармацевтики» при Казанском Федеральном университете и на чистых линиях различных раковых клетках в лабораториях нашего давнего партнера Национального института Рака (NCI) в Мериленде, США.



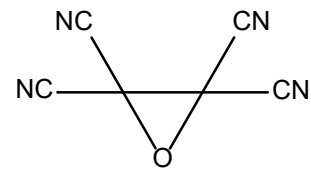
1



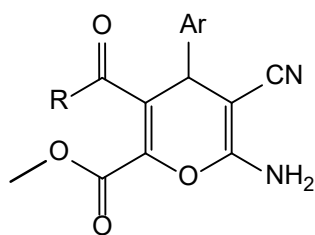
2



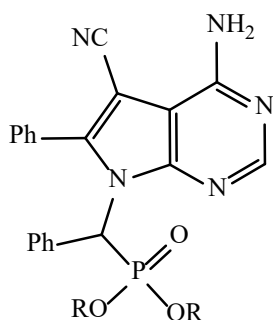
3



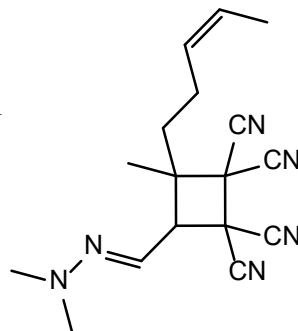
4



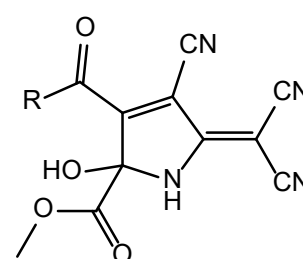
5



6



7



8

Антипролиферативная активность цианозамещенных соединений **5-8** исследована в NCI. Для исследований использовали модель *in vitro*, позволяющую стандартизовать условия эксперимента для повторяющихся серий. Исследования проведены на 60 клеточных линиях, полученных из опухолей легких, толстой кишки, мозга, яичников, почек, предстательной железы, молочной железы, а также лейкемии и меланомы человека. Обнаружено, что из исследованных на противоопухолевую активность соединения **5-8** являются наиболее сильными цитостатиками, перспективными для дальнейших исследований. При концентрации  $10^{-5}$  М эти соединения оказывают значительное ингибирование роста опухолевых клеток на вышеуказанных тестах.

Таким образом, нами **открыты принципиально новые фармакофоры**, обеспечивающие циклическим органическим соединениям высокий цитостатический эффект.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-10029.

Публикации по гранту

[1] Шевердов В.П., Насакин О.Е., Давыдова В.В., Хрусталев В.Н., Журнал общей химии., 2015. Т.85. Вып.10. С.1653-1658. ( doi: 10.1134/S1070363215100114) [2]

Марьясов М.А., Давыдова В.В., Шевердов В.П., Насакин О.Е., Гейн В.Л. Хим.-фарм. журн. 2016. Т.50. №8. С.22-25.

[3] Марьясов М.А., Шевердов В.П., Насакин О.Е. Хим.-фарм. журн. 2016. Т.50. №9. С.56-58.



## Синтез новых полициклических гетеросистем на основе 5-нитроазоло[3,4-е]бензофуроксанов

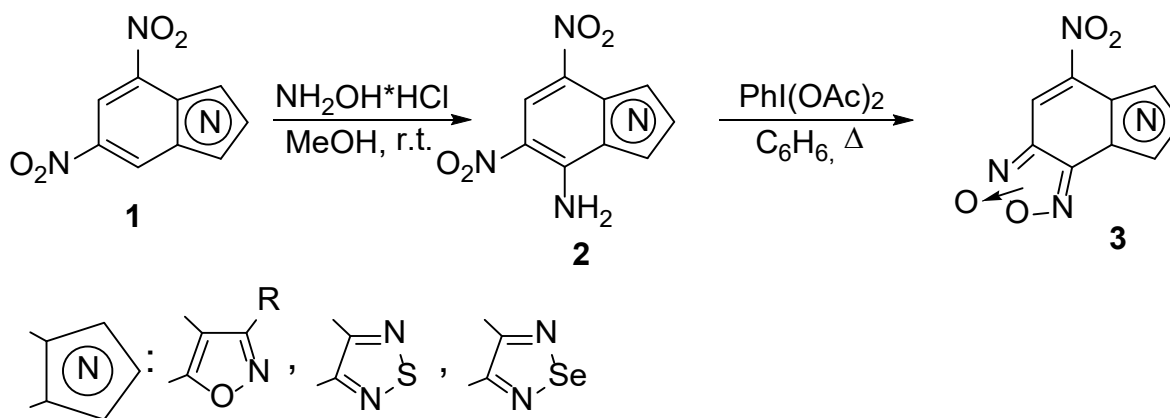
*Далингер И.Л., Бастратов М.А., Старостников А.М., Шевелев С.А.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
E-mail: dalinger@ioc.ac.ru

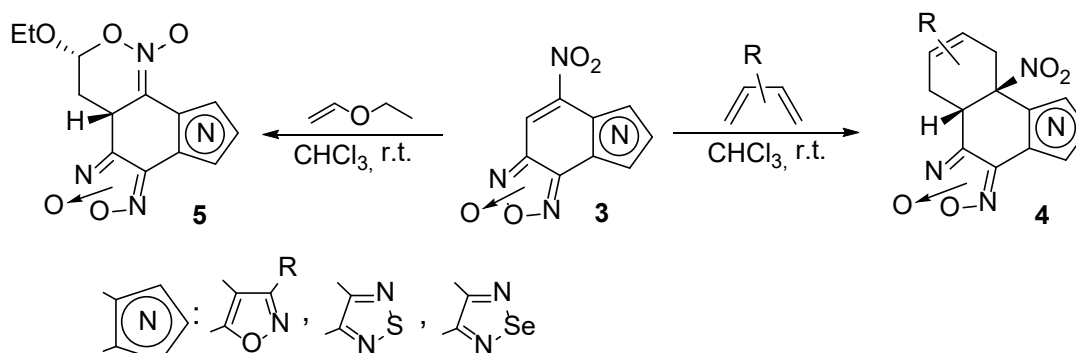
Производные фуроксана представляют значительный интерес в качестве биологически активных веществ различного действия. Одно из наиболее перспективных направлений использования фуроксана в медицине основано на их способности быть экзогенными донорами оксида азота (NO). Поэтому превращения фуроксанов в последнее время интенсивно изучаются.

Настоящая работа является частью систематических исследований по использованию методологии циклодеароматизации для получения сложных гибридных молекул – потенциальных доноров NO, содержащих два и более фармакофорных гетероцикла, одним из которых является фуроксан. Для получения таких структур нами используются перициклические реакции [4+2]-циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера) по фрагменту C=C-NO<sub>2</sub> нитрофуроксанобензоазолов и азинов.

В рамках настоящего проекта нами разработан метод синтеза фуроксансодержащих полициклов на основе ряда доступных динитробензоазолов **1** [1-3]. Аннелирование фуроксанового цикла происходит согласно приведенной ниже схеме. На первой стадии образуются аминопроизводные **2**. Окислительная циклизация указанных аминов приводит к новым трициклическим системам – производным фуроксана **3**.



Нами обнаружено [1-3], что синтезированные фуроксаны вступают в реакцию Дильса-Альдера по фрагменту C=C-NO<sub>2</sub> как с диенами, так и с нуклеофильными диенофилами. Во всех случаях циклоприсоединение протекает стереоселективно.



В результате получены новые полициклические азот-кислородные системы, которые могут рассматриваться как потенциальная основа для создания гибридных физиологически активных соединений, способных воздействовать одновременно на различные мишени.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.**

Публикации по гранту

[1] Bastrakov, M. A., Starosotnikov, A. M., Kachala, V. V., Dalinger, I. L., Shevelev, S. A. Chem. Heterocycl. Compd., 2015, 51, 496 (doi 10.1007/s10593-015-1726-1).

[2] Starosotnikov, A. M., Bastrakov, M. A., Pavlov, A. A., Fedyanin, I. V., Dalinger, I. L., Shevelev, S. A., Mendeleev Commun., 2016, 26, 217 (doi 10.1016/j.mencom.2016.04.013).

[3] Bastrakov, M. A., Starosotnikov, A. M., V. V.; Dalinger, I. L., Shevelev, S. A., Chem. Heterocycl., Compd., 2016, в печати.

## Новые типы донорно-акцепторных циклопропанов

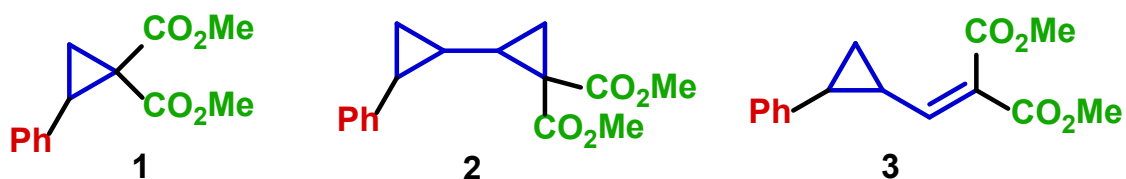
*Денисов Д.А., Потапов К.В., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: den.isov@mail.ru

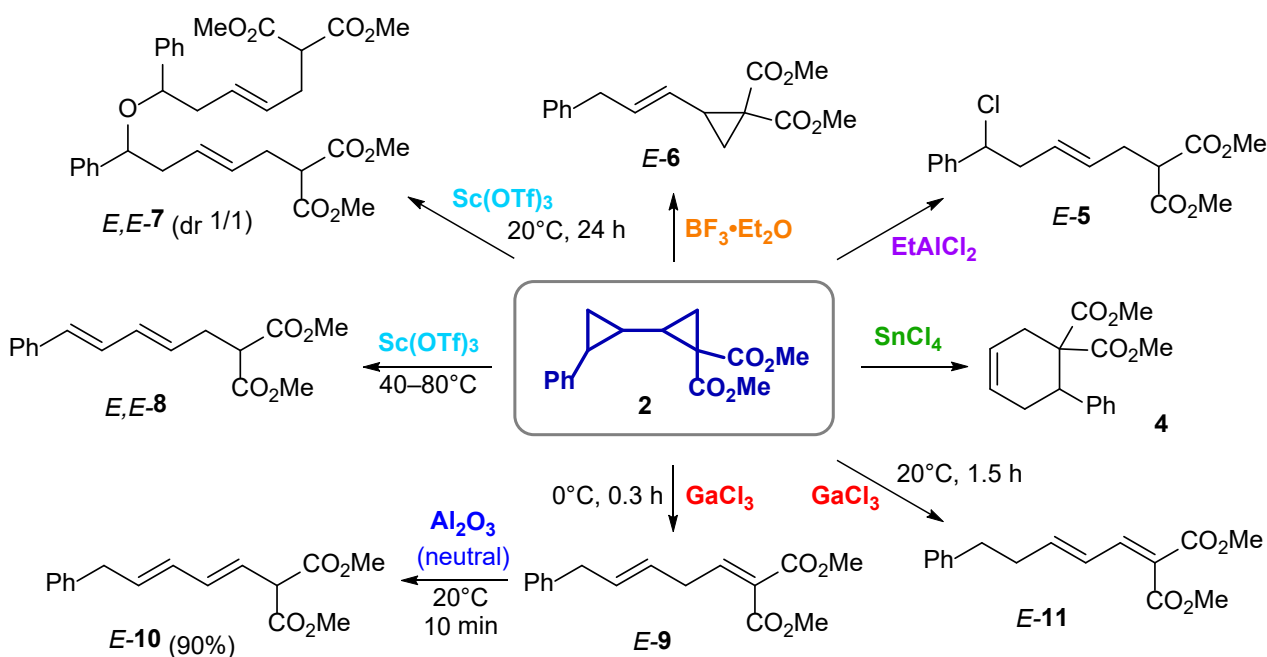
Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) широко используются в органическом синтезе как источник 1,3-цвиттер-ионов, которые генерируются из них при под действием различных кислот Льюиса. Их использование открывает путь к реакциям [3+2]-, [3+3]-, [3+4]-циклоприсоединения, которые можно проводить в энантиоселективном варианте.

Наиболее часто в органической химии применяются ДАЦ типа **1** (Рис. 1). При этом известно много реакций, в которых помимо трехчленного цикла участвует и арильный заместитель, т.е. ДАЦ ведет себя как более сложный углеродный синтон, чем просто циклопропановое кольцо, что находит широкое применение в органическом синтезе, поскольку в одну стадию из простого и доступного ДАЦ можно конструировать сложные углеродные и гетероциклические системы.

Для развития этого перспективного подхода мы решили дополнительно усложнить углеродный скелет ДАЦ, введя между циклопропановым кольцом и сложноэфирными группами дополнительные реакционноспособные фрагменты с расчетом на то, что они тоже будут вступать в реакцию. С этой целью были сконструированы и синтезированы новые ДАЦ **2** и **3** (Рис. 1), для которых была изучена реакционная способность по отношению к различным кислотам Льюиса (Рис. 2 и 3).



**Рис. 1.** Наиболее популярный и изученный ДАЦ **1** и предложенные в данной работе новые типы ДАЦ (**2** и **3**).



**Рис. 2.** Взаимодействие бициклопропила **2** с кислотами Льюиса.

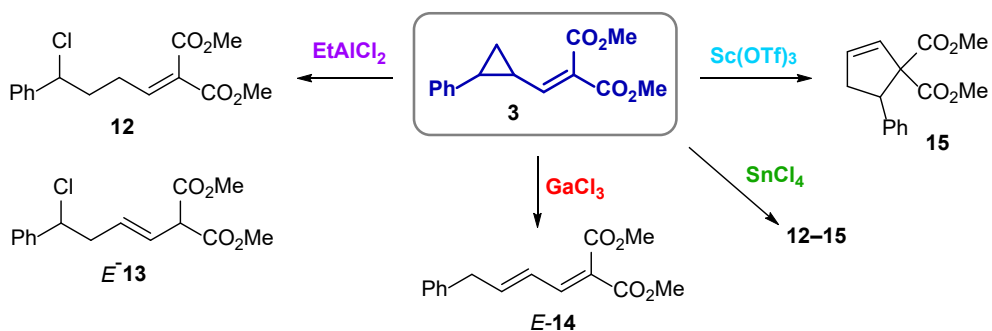


Рис. 3. Взаимодействие ДАЦ 3 с кислотами Льюиса.

Для сопряженных диенов продемонстрированы возможности их дальнейшей химической трансформации. На примере реакции Дильса-Альдера диенов **8**, **10** и **14** с фенилтриазиноном (PTAD) показано образование конденсированных гетероциклов **16–18** (Рис. 4).

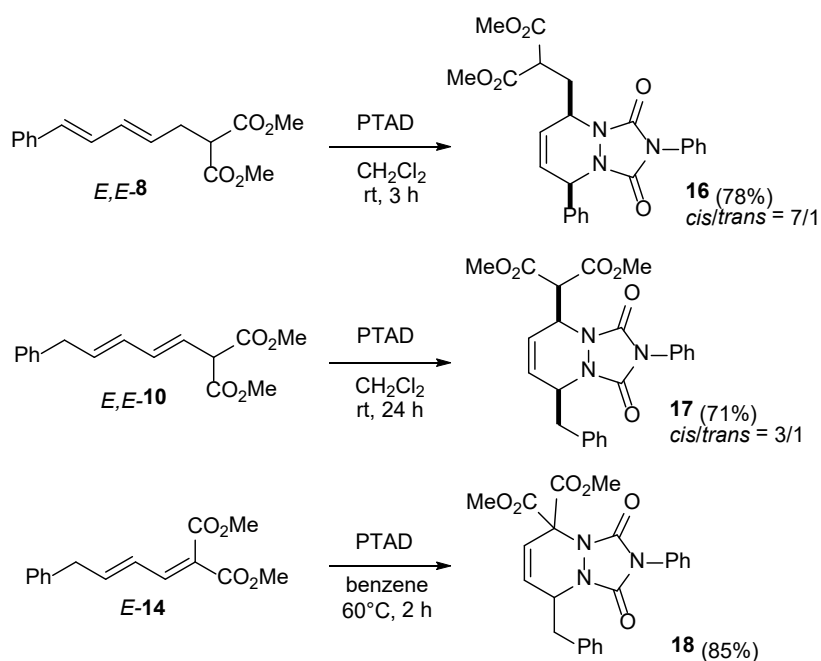


Рис. 4. Примеры синтетического применения диенов **8**, **10** и **14**.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01054.

## Лазерное восстановление оксида графена как метод создания многофункциональных подложек

*Евлашин С.А.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<sup>1</sup>, Минаева С. А.<sup>1</sup>, Клоков А.Ю.<sup>2</sup>, Шарков А.И.<sup>2</sup>, Хмельницкий Р.А.<sup>2</sup>, Дагесян С.А.<sup>3</sup>, Дьяконов П.В.<sup>4</sup>, Суетин Н.В.<sup>5</sup>*

<sup>1</sup> ИФТ ФНИЦ Кристаллография и фотоника, Ленинский проспект 59, г. Москва, 119333

<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, г. Москва, 119991

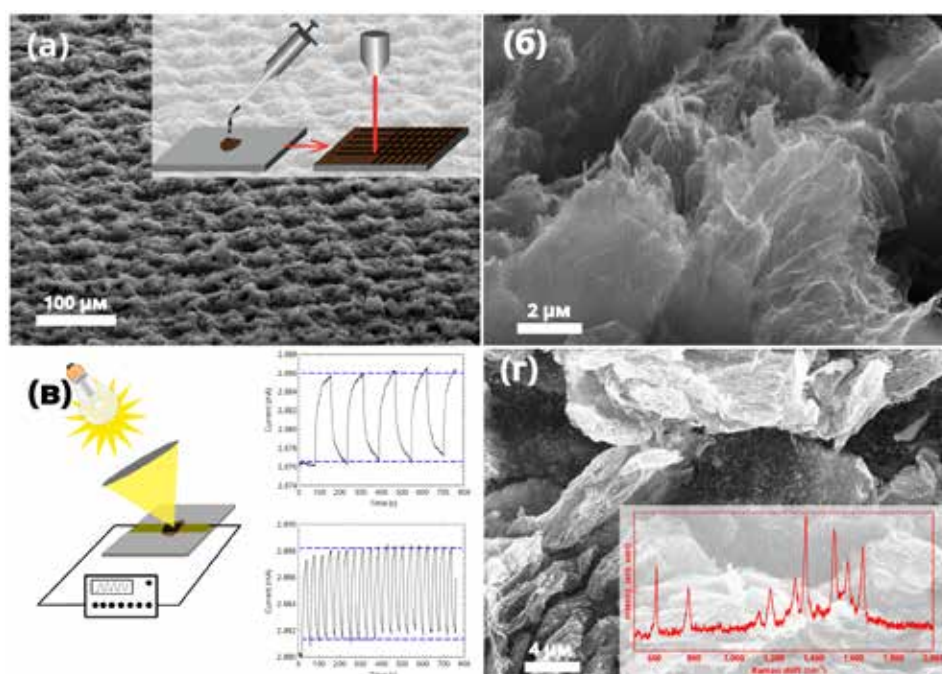
<sup>3</sup> Физический факультет МГУ, Ленинские горы 1, г. Москва, 119991

<sup>4</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, Ленинские горы 1, г. Москва, 119991;

<sup>5</sup> Сколковский институт науки и технологий, Нобеля 3, г. Москва, 143026  
эл. почта: stevlashin@gmail.com

В последнее время большое внимание уделяется различным углеродным материалам, в частности графену и оксиду графена. Такие материалы обладают уникальными оптическими, электрическими, механическими свойствами. В работе показано, что каждый слой графена поглощает .% видимого излучения, легированные слои графена способны детектировать сверхмалые концентрации биологических объектов, на двухслойном графене реализован болометр с рекордными свойствами, суспензии на основе оксида графена обладают люминесцентными свойствами. Графен получают с помощью различных методов среди которых плазмохимические методы синтеза, «отшелушивание» от пиролитического графита, ультразвуковое разбиение и т. п. Для создания оксида графена наиболее простыми методами являются химические методы синтеза.

Метод восстановления оксида графена с использованием лазерного излучения не является новым с использованием данного метода были получены суперконденсаторы. В данной работе лазерное восстановление используется для получения материалов для оптических применений.



**Рис. 1.** а) схема структурирования оксида графена и СЭМ снимок, б) увеличенное СЭМ изображение, в) схема однопиксельного болометра и его характеристики, г) восстановленный оксид графена с наночастицами серебра и спектр R6G концентрации  $10^{-5}$  М.

В работе было произведено микроструктурирование оксида графена. Для получения оксида графена использовался стандартный метода Хаммера, после чего оксид графена наносили на различные подложки. После высыхания пленки подвергались лазерной обработке рис.1 а). В

результате был получен восстановленный оксид графена с разными структурными свойствами. Полученный материал обладает поглощением более 98% в видимом и более 90% в диапазоне до 20 мкм. Зависимость сопротивления от температуры составляет 27 Ом/К, 13 Ом/К при пониженной и комнатной температуре, соответственно. На базе данного материала был реализован прототип болометра, который работает при комнатной температуре рис.1 в).

Также был разработан композитный материал на основе восстановленного оксида графена и наночастиц серебра. Наночастицы серебра способны усиливать сигнал комбинационного рассеяния за счет плазмонных эффектов. Разработанный композитный материал на базе восстановленного оксида графена и наночастиц серебра обладает большой удельной поверхностью, что позволяет получать значительное усиление сигнала по сравнению с планарной поверхностью. В работе проведено исследование усиления сигнала родамина (R6G), была определена концентрация R6G  $10^{-5}$  М рис. 1 д).

Был продемонстрирован простой метод селективного микроstructuring оксида графена, который позволяет создавать оптические покрытия. В результате выполнения работы проведено изучение оптических, термоэлектрических свойств, а также продемонстрирован новый тип подложек для детектирования биологических объектов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01422.

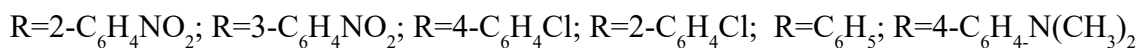
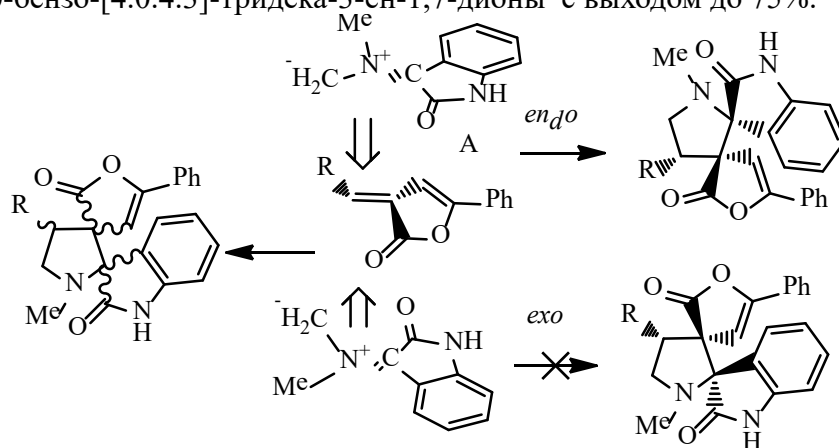
## 3-Арилметилен-3Н-фуран-2-оны - субстраты в синтезе гетероциклических соединений

Аниськова Т.В., Стулова Е.Г., Аниськов А.А., Бабкина М.А., Егорова А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

3Н-Фуран-2-оны, содержащие в третьем положении различные заместители, являются многоцентровыми соединениями, перспективными субстратами для синтеза различных сложнопостроенных гетероциклических ансамблей, обладающих полезными свойствами.

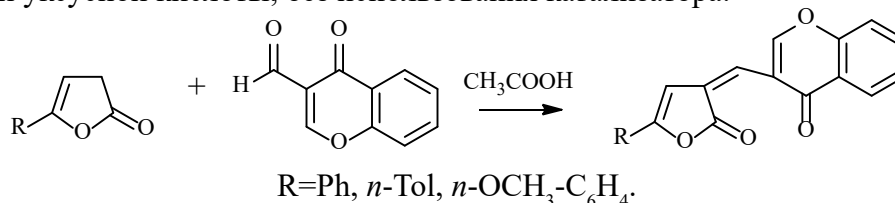
5-R-3-Арилметилен-3Н-фуран-2-оны являются доступными и перспективными, но малоизученным субстратами в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Изучено взаимодействие эквимольных количеств 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов, изатина и саркозина в растворе ацетонитрила. В результате выделены 3-фенил-11-метил-13-R-2-оксо-8,11-дiazодиспиро-9,10-бензо-[4.0.4.3]-тридека-3-ен-1,7-дионы с выходом до 75%.



В ходе реакции происходит образование трех новых связей, а синтезированные соединения содержат три асимметрических центра, включая два спиро-узла, что обуславливает возможность существования четырех пар диастереомеров. Нами показано, что реакция протекает регио- и диастереоселективно как *эндо*-циклоприсоединение, с образованием пирролидиноспирооксиндолов. Структура и относительная конфигурация стереоцентров впервые синтезированных соединений доказана на основании спектральных данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ASAPHMQC, NOESY 2D, NOESY 1D.

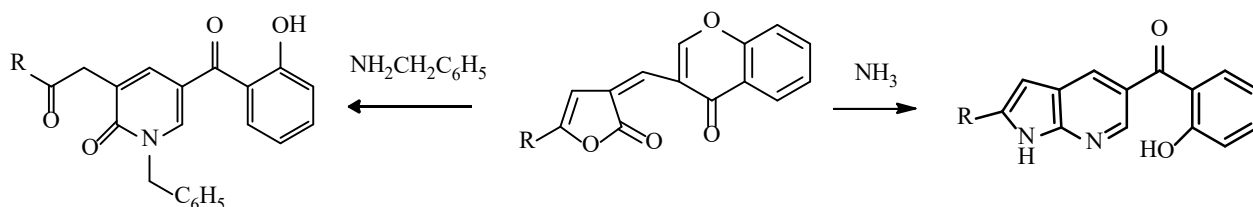
Введение в структуру 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов фармакофорных фрагментов позволяет значительно расширить область применения конечных продуктов реакции. Известно, что классический способ получения арилметилен-3Н-фуран-2-онов основан на взаимодействии 4-оксокислот с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде, в качестве катализатора используют ацетат натрия. Однако использование 3-формилхромена в реакции с 4-оксоалкановыми кислотами в классических, вышеописанных условиях, не привело к ожидаемым результатам.

Разработан подход к синтезу 3-[(2-Оксо-5R-фуран-3-илиден)метил]-4Н-хромен-4-онов на основе взаимодействия эквимольных количеств 5R-3Н-фуран-2-онов с 3-формилхроменом в растворе ледяной уксусной кислоты, без использования катализатора.



Учитывая наличие нескольких электрофильных центров в 3-формилхроме, можно ожидать нескольких направлений взаимодействия. Однако строение 3-[(2-оксо-5R-фуран-3-илиден)метил]-4Н-хромен-4-онов позволяет предположить первоначальную енолизацию фуранонового цикла в уксусной кислоте и последующее формирование новой С=С связи за счет вовлечения в реакцию альдегидной группы субстрата.

Впервые полученные 3-[(2-Оксо-5R-фуран-3-илиден)метил]-4Н-хромен-4-оны были изучены в реакции с N-нуклеофильными реагентами: аммиаком и бензиламином.



При взаимодействии с N-нуклеофилами под действием аминирующего агента первоначально происходит раскрытие хроменонового фрагмента и образованием енамина, дальнейшая атака аминогруппы по С=О группе фуранонового кольца приводит к раскрытию последнего и образованием пиридинового цикла. В случае бензиламина реакция останавливается на данной стадии, с образованием 1-R-5-(2-гидроксибензил)-3-(2-оксо-2-фенилэтил)пиридин-2(1H)-онов. При использовании аммиака реакция продолжается далее, атака второй молекулы аммиака направлена на экзоциклическую оксогруппу, далее дегидратация и образованием конечных продуктов - (2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил)метанонов.

Состав и структура впервые полученных соединений доказаны с привлечением данных элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Характер и расположение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C полностью подтверждают предложенную структуру.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10007.**

Публикации по гранту:

Anis'kov A. A., Kamneva I. Ye., Zheleznova M. A., Yegorova A. Yu. Chem. Heterocycl. Compd., 2015, 51, 709 (doi: 10.1007/s10593-015-1763-9).

Anis'kova T.V., Stulova E.G., Yegorova A. Yu. Rus. J. of Org. Chem., 2016, 52, 1223 (doi: 10.1134/S1070428016080236).

Аниськова Т.В., Веревошкин А.А., Чадина В.В., Егорова А.Ю. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований., 2015. 9-2. 252.

Аниськова Т.В., Веревошкин А.А., Леденева И.В., Егорова А.Ю. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований., 2015. 11-4. 543.

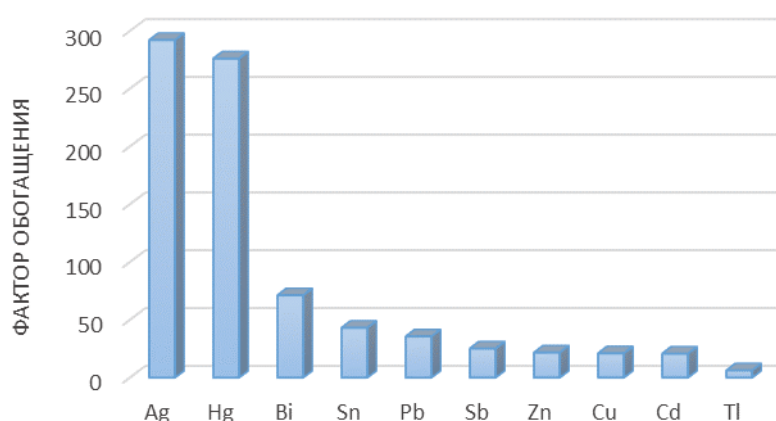


## Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли

*Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И., Карандашев В.К.*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект 4, г. Москва, 119049; эл. почта: mihail.ermolin@gmail.com

Дорожная пыль является сложным полидисперсным объектом окружающей среды, который подвержен воздействию пылегазовых выбросов автотранспорта. Наночастицы обладают высокой удельной поверхностью и поэтому способны концентрировать на себе различные токсичные вещества. При этом наночастицы пыли обладают высокой подвижностью в окружающей среде и проникающей способностью в организм человека вследствие чего требуют особого аналитического контроля. Изучение химического состава и свойств наночастиц дорожной пыли является актуальной задачей аналитической химии, решение которой необходимо при мониторинге антропогенной нагрузки на окружающую среду, а также оценке потенциальной опасности частиц для здоровья человека. В настоящей работе предложен новый подход к выделению, изучению и количественному элементному анализу наночастиц дорожной пыли. Выбраны условия выделения наночастиц образцов пыли г. Москвы методом проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке, полученные фракции охарактеризованы методами статического светорассеяния и электронной микроскопии. Выделенные фракции наночастиц дорожной пыли проанализированы методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Кроме того, выделены и определены элементы в водорастворимой форме, а также обсуждена роль растворимого органического вещества в связывании микроэлементов. Показано, что валовое содержание большинства элементов в исследуемых образцах пыли г. Москвы сопоставимо с кларковыми значениями для городских почв. При этом во фракции наночастиц выявлены аномально высокие содержания ряда элементов (Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Tl, Bi) – фактор обогащения относительно валового содержания колеблется в пределах от 10 до 450. Источником загрязнения наночастиц дорожной пыли медью, цинком, сурьмой и кадмием с высокой степенью вероятности является износ тормозных колодок и покрышек автомобилей. Разработанная методология выделения, изучения и анализа наночастиц может быть применена и для других полидисперсных образцов окружающей среды (например, вулканического пепла).



**Рис. 1.** Фактор обогащения фракции наночастиц дорожной пыли элементами (относительно их валового содержания).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10417.

## Органические мемристорные устройства

---

*Ерохин В.В.*

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», г. Москва, 123182;  
эл. почта: erokhin757@gmail.com

Органическое мемристорное устройство было разработано для имитации некоторых свойств биологических синапсов. Принцип работы данного прибора основан на свойстве слоев полианилина менять проводимость в зависимости от того, в какой форме (окисленной или восстановленной) он находится.

Данный прибор включает в себя тонкую (20-70 нм) пленку полианилина, центральная зона которого покрыта твердым электролитом (полиэтилен оксид + соли лития).

В последнее время были продемонстрированы возможности использования подобных устройств для создания логических элементов с памятью и имитации некоторых процессов обучения живых существ.

В рамках настоящего проекта были оптимизированы процессы сборки органических мемристоров. На основе этих приборов был изготовлен и исследован однослойный перцептрон, а также сделан существенный шаг в сторону реализации и исследования двуслойного перцептрона [1]. Данные устройства позволяют выполнять операции логической классификации.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00052.**

Публикации по гранту

[1] Emelyanov A.V., Lapkin D.A., Demin V.A., Erokhin V.V., Battistoni S., Baldi G., Dimonte A., Korovin A.N., Iannotta S., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., AIP Adv., 2016, submitted.

**Биодеградируемые конъюгаты, включающие липосомы, полилизин и полилактidную мицеллу**

*Ефимова А.А.<sup>1</sup>, Ярославов А.А.<sup>1</sup>, Сыбачин А.В.<sup>1</sup>, Руденская Г.Н.<sup>1</sup>, Мелик-Нубаров Н.С.<sup>1</sup>, Гроздова И.Д.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>2</sup>, Кулебякина А.И.<sup>2</sup>, Разуваева Е.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup>НИИ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, г. Москва, 123182;

эл. почта: ephimova@genebee.msu.su

Бислойные липидные везикулы (липосомы) широко используются для инкапсулирования и доставки лекарственных веществ. Имобилизация липосом на поверхности коллоидного носителя и повышение их локальной концентрации может привести к более эффективному захвату липосом клетками и увеличению терапевтического действия иммобилизованного лекарства.

В данной работе описан способ получения биодеградируемых мультлипосомальных конъюгатов путем модификации анионных липосом полилизинном и последующей адсорбции полученного катионного комплекса на поверхности отрицательно заряженных мицелл, сформированных из диблок- или триблок-сополимеров полилактида и полиэтиленгликоля [1-2]. Особый интерес представляет конъюгат на основе диблок-сополимера, который демонстрирует стабильность в физиологическом растворе с концентрацией хлорида натрия равной 0.15 моль/л [3] и низкую цитотоксичность. Показано, что липосомы с инкапсулированным противоопухолевым препаратом доксорубицином сохраняют свою целостность [4] в составе конъюгата. При взаимодействии таких комплексов с клетками наблюдается высвобождение лекарственного препарата, при этом доксорубин преимущественно накапливается в ядрах клеток. Разрушение конъюгатов под действием протеолитических ферментов приводит к уменьшению среднего гидродинамического диаметра частиц до 10-15 нм, что позволяет рассчитывать на их выведение из организма после выполнения ими транспортной функции [3]. Установлено, что продукты биодеструкции не являются цитотоксичными.

Полученные результаты могут быть использованы для создания биодеградируемых мультлипосомальных контейнеров для инкапсулирования и доставки лекарственных веществ.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00255.**

Публикации по гранту

[1] Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Sybachin A.V., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V., RSC Advances, 2015, 5, 31460 (doi: 10.1039/c5ra00835b).

[2] Efimova A.A., Sybachin A.V., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V., Yaroslavov A.A., Polymer Science. Series B, 2015, 57, 140, (doi: 10.1134/S1560090415020050).

[3] Efimova A.A., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V., Yaroslavov A.A., Polymer Science. Series A, 2016, 58, 172, (doi: 10.1134/S0965545X16020061).

[4] Efimova A.A., Kostenko S.N., Orlov V.N., Yaroslavov A.A., Mendelev Commun., 2016, 26, 99, (doi:10.1016/j.mencom.2016.03.003).

## Применение метода РФЭС для изучения палладиевых катализаторов на основе углеродных материалов, допированных азотом

Свинцицкий Д.А.<sup>1,2,3</sup>, Чичкань А.С.<sup>1,2</sup>, Ефимова О.С.<sup>1</sup>, Подъячева О.Ю.<sup>1,2</sup>,  
Еременко Н.К.<sup>1</sup>, Боронин А.И.<sup>1,2</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, просп. Советский, 18, г. Кемерово, 650000;

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр-т Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090;

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск, 630090  
эл. почта: efimovaos@mail.ru

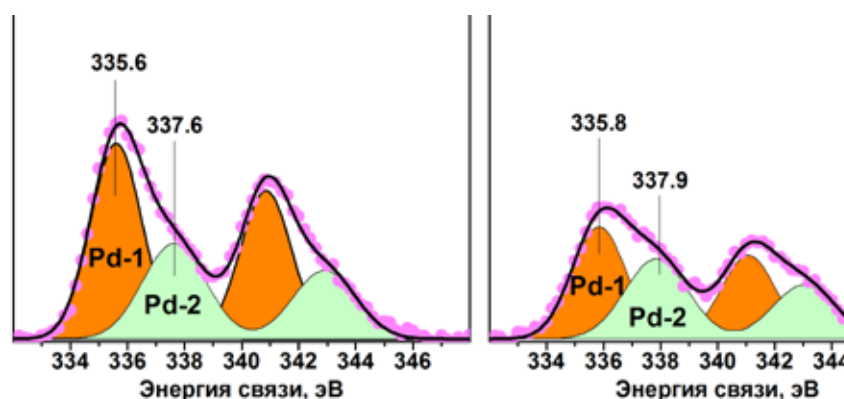
Свойства углеродных материалов (нанотрубки, нановолокна) могут быть значительно модифицированы при встраивании в их структуру атомов азота. Допированные азотом углеродные материалы могут быть использованы в качестве носителей для катализаторов окисления, дегидрирования, гидрирования и др. Особый интерес вызывают Pd-содержащие катализаторы на основе допированных азотом углеродных наноматериалов (N-МУНТ, N-УНВ), с использованием которых удаётся получить атомарно-диспергированное состояние палладия. На сегодняшний день в научной литературе ведётся живая дискуссия о конкретной природе такого высокодиспергированного состояния палладия и его реакционных/каталитических свойствах. В данной работе для исследования электронной структуры нанесённых катализаторов Pd/N-МУНТ и Pd/N-УНВ применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Допированные азотом углеродные нанотрубки и нановолокна получали разложением смеси  $C_2H_4-NH_3$  на Fe- и Ni-содержащем катализаторах, соответственно. Концентрацию аммиака в смеси варьировали от 25 до 75%. Общее содержание азота на поверхности углеродных наноматериалов по данным РФЭС варьировалось от 1 до 7 ат.%. Количество и природу поверхностных форм азота варьировали с помощью обработок N-МУНТ и N-УНВ в аргоне при 900°C и в азотной кислоте при кипячении. Нанесение палладия (от 0,1 до 2 вес.%) осуществляли методом пропитки, используя в качестве предшественника  $Pd(OAc)_2$ , с последующим восстановлением в  $H_2$  при 40°C. Для тестирования каталитической активности использовали реакцию гидрирования нитробензола при атмосферном давлении и температуре 40°C в статических условиях.

Для всех азотсодержащих образцов при анализе спектрального региона N1s было обнаружено несколько поверхностных форм азота, характеризующихся значениями  $E_{cb}(N1s)$  близкими к ~398.5, ~400.1, ~401.2, 402.5-403 и 404.7-404.9 эВ. В соответствии с литературными данными эти спектральные характеристики были отнесены к азоту, находящемуся в пиридиновых, пиррольных, графитоподобных (четвертичный азот) позициях, в составе окисленных форм и в виде интеркалированного молекулярного азота, соответственно. Процедура нанесения палладия не приводила к каким-либо изменениям в распределении форм азота на поверхности углеродных материалов. Показано что, с увеличением количества азота в структуре N-УНВ увеличивается доля пиридинового азота, в то время как в случае N-МУНТ вклады пиридинового и графитоподобного состояний азота сопоставимы. В случае кипячения N-УНВ в азотной кислоте преимущественной формой на поверхности становится азот в пиррольных позициях. Таким образом, изменяя условия приготовления и пост-обработок углеродных материалов можно варьировать не только количество, но и природу форм азота на их поверхности.

Для анализа поверхностных состояний палладия, нанесённого на допированные азотом углеродные материалы, регистрировали линию Pd3d. Для всех изученных образцов такую линию описывали суперпозицией двух компонент с энергиями связи пика  $Pd3d_{5/2}$  близкими к 335.6-335.9 и 337.6-337.9 эВ (Рис.1). Состояние с меньшей энергией связи было отнесено наночастицам  $Pd^0$ , которые характеризуются положительным сдвигом относительно массивного металлического палладия ( $E_{cb}(Pd3d_{5/2}) \sim 335.2$  эВ) вследствие проявления эффекта экстра-атомной релаксации,

сопровождаящей процесс фотоионизации уровня Pd3d.



**Рис. 1.** Pd3d-спектры для палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов.

Литературный обзор показал, что для интерпретации природы пика Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи ~337.7-338.0 эВ необходимо рассматривать как минимум три возможных варианта: (1) окисленные частицы малых размеров PdO<sub>x</sub>; (2) атомарно-диспергированный электрон-дефицитный палладий Pd<sup>δ+</sup>, стабилизированный на дефектах, связанных с внедрением азота в структуру УНВ или МУНТ; (3) тонкая оксидная плёнка на поверхности наночастиц металлического палладия; (4) комбинация вышеупомянутых форм. Кроме того, при анализе каждого конкретного случая необходимо обсуждение фактора экстра-атомной релаксации как показателя эффективности электронного обмена между палладием и подложкой, в связи с чем целесообразно применение метода ПЭМВР для идентификации локализации активного компонента. Достоверно показано, что при хранении Pd/N-МУНТ на воздухе доля компоненты с E<sub>св</sub>(Pd3d<sub>5/2</sub>)~338 эВ существенно возрастает. Это указывает на то, что такое состояние нельзя относить исключительно к электрон-дефицитной форме палладия Pd<sup>δ+</sup>, не принимая во внимание вклад от окисленных наночастиц палладия. Считается, что именно электрон-дефицитная форма палладия отвечает за высокую каталитическую активность катализаторов Pd/N-УНВ и Pd/N-МУНТ. В связи с этим, прямая корреляция интенсивности компоненты с E<sub>св</sub>(Pd3d<sub>5/2</sub>)~338 эВ с каталитическими данными, полученными в восстановительных условиях, не является корректной. Для того, чтобы достоверно определить количество Pd<sup>δ+</sup> с помощью метода РФЭС, исключая вклад окисленных наночастиц палладия, необходимо проводить предварительное восстановление катализаторов в камерах фотоэлектронного спектрометра непосредственно перед анализом, т.е. применять режим *ex situ* при исследованиях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В настоящий момент в данном направлении активно ведётся научно-исследовательская работа.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФ 15-13-10043.

Публикации по гранту

[1] Suboch A.N., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stonkus O.A., Boronin A.I., Chesnokov V.V., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, structure, 2016, 24, 520 (doi: 10.1080/1536383X.2016.1198331).

[2] Eremenko N.K., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Obraztsova I.I., Eremenko A.N., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Eurasian Chemico-Technological Journal, 2015, 17, 101 (doi: 10.18321/ectj200).

## Сверхразветвлённые полиорганоксисилоксаны и полиорганосилсесквиоксановые наногели с молекулярной структурой типа "ядро-оболочка"

Мигулин Д.А.<sup>1</sup>, Татарина Е.А.<sup>1</sup>, Мешков И.Б.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>2</sup>

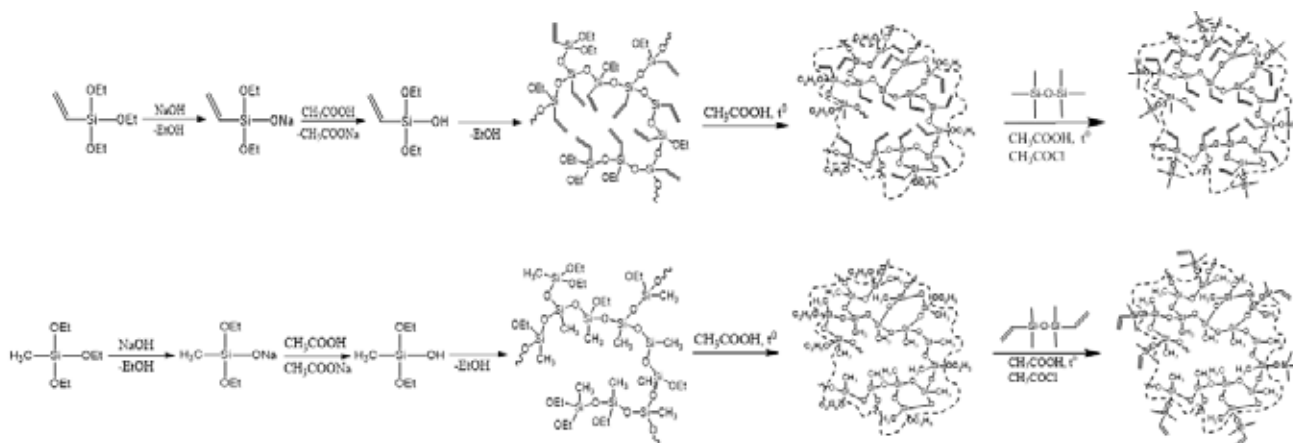
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия  
эл. почта: MigulinDA@ispm.ru

Уникальные свойства сверхразветвлённых полимеров связаны прежде всего с их молекулярной архитектурой.

Разработка способов синтеза полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения, отличающихся от сшитых полимеров своей разветвлённой молекулярной архитектурой, привела к получению новых высокотехнологичных наноматериалов различных назначений.

В представленном исследовании были разработаны методы синтеза и охарактеризованы сверхразветвлённые полиорганоксисилоксаны, на основе которых в соответствии с разработанной ранее феноменологической моделью перехода "макромолекула-частица" были получены полиорганосилсесквиоксановые наногели – новые функциональные кремнийорганические нанообъекты с молекулярной структурой типа "ядро-оболочка", обладающие рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств.



**Рис. 1.** Схемы синтеза сверхразветвлённых полиорганоксисилоксанов и их трансформация в полиорганосилсесквиоксановые гели с молекулярной структурой типа "ядро-оболочка"

Синтезированные полиорганосилсесквиоксановые наногели оказались эффективными при использовании в качестве функциональных матриц, способных к стабилизации металлических наночастиц.

Таким образом, были разработаны синтетические схемы получения сверхразветвлённых полиорганоксисилоксанов и их трансформации в полиорганосилсесквиоксановые наногели со структурой типа "ядро-оболочка", обладающих регулируемой природой внешней оболочки и управляемой плотностью и химической структурой внутреннего ядра.

Исследованы физико-химические свойства синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наногелей и показана возможность создания на основе полученных структур нового класса инкапсулирующих агентов с тонко настраиваемыми физико-химическими свойствами.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10521.

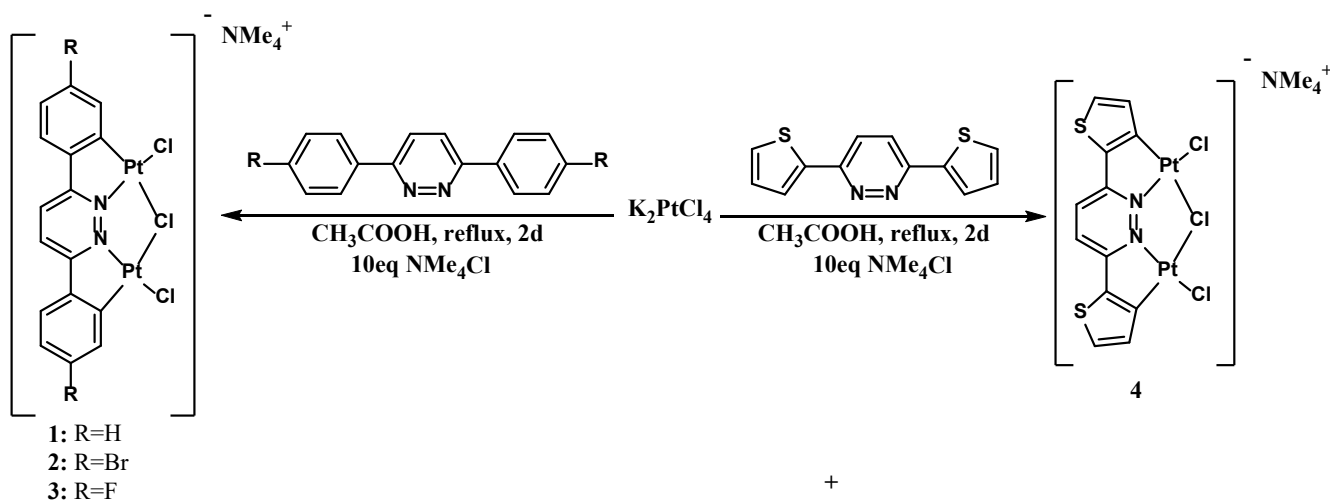
## Синтез и фотофизические свойства нового биядерного комплекса платины, обладающего необычной длинноволновой эмиссией

*Жуковская М.А., Жуковский Д.Д., Грачева Е.В., Туник С.П.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект 26, эл. почта: sergey.tunik@spbu.ru

К настоящему моменту синтезировано и исследовано большое количество комплексов переходных металлов, являющихся триплетными люминофорами. В частности, особый интерес в этой области химии представляют комплексы платины (II), так как они обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, высокой стабильностью и относительно легко синтезируются. Такие свойства делают их применение перспективным в различных областях современных технологий, связанных с использованием люминесцентных соединений. Одной из таких областей является биоимиджинг, в котором соединения, обладающие эмиссией в ближней инфракрасной области, или окне прозрачности биологических тканей, получают несомненное преимущество перед другими люминофорами. На данный момент известно лишь несколько такого рода эмиттеров на основе комплексов переходных металлов.

Ранее в нашей лаборатории были синтезированы биядерные платиновые комплексы **1-3** (рис. 1), которые обладают эмиссией в красно-оранжевой области видимого спектра. С целью смещения полос эмиссии в ближнюю инфракрасную область в настоящей работе был синтезирован аналогичный циклометаллирующий лиганд, в котором фенильные заместители заменены на тиенильные, и получен комплекс **4**. Структура полученного соединения была установлена с помощью комплекса физико-химических методов анализа, а его фотофизические свойства будут в деталях представлены в стендовом докладе. В спектре эмиссии полученного соединения наблюдаются две полосы эмиссии с максимумами 692 нм и 754 нм, причем в ближней инфракрасной области находится 75% спектра люминесценции, что создает перспективу использования этого комплекса и его водорастворимых производных в *in vivo* биоимиджинге.



**Рис. 1.** Схема синтеза комплексов.

Работа выполнена с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-43-03003.

## Аптамеры к гемагглютинуину для распознавания и нейтрализации вируса гриппа

*Завьялова Е.Г., Легатова В.А., Арутюнян А.М., Копылов А.М.*

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1-3,

e-mail: zlenka2006@gmail.com

Аптамеры - перспективные молекулярные узнающие элементы на основе ДНК или РНК, обладающие высокой специфичностью и низкой токсичностью. За последнее десятилетие были найдены десятки ДНК и РНК аптамеров к различным штаммам вируса гриппа, однако, до сих пор не был проведен сравнительный анализ этих аптамеров. Большинство из них образуют комплекс с гемагглютинином, поверхностным белком вируса гриппа, опосредующим первые стадии заражения клетки-хозяина. Аптамеры к гемагглютинуину обладают различной специфичностью, а некоторые из них способны нейтрализовать вирус гриппа *in vitro*, *ex vivo* и *in vivo*.

Врамкаданнойработыбылипроанализированывседоступныеданныепоаптамерамкгемагглютинуину. Для ДНК-аптамеров были обнаружены три типа консенсусных последовательностей, которые, как предполагается, участвуют в узнавании гемагглютинаина. Для установления типа структуры и ее термической стабильности были использованы методы УФ-спектроскопии и кругового дихроизма. Структурный анализ выявил три типа укладки ДНК: "шпилька", G-квадруплекс и i-мотив. Последний тип укладки впервые показан для ДНК-аптамеров.

Полученные экспериментальные данные на ряду с биоинформатическим анализом необходимы для дальнейшей разработки аптамеров к гемагглютинуину для терапии и диагностики заболеваний, вызванных вирусом гриппа.

**Благодарности: Работа поддержана грантом РФФИ № 15-13-00033.**

Публикации по гранту:

[1] Zavyalova E., Kopylov A. *Curr. Pharm. Des.*, 2016, 22, in press (doi: 10.2174/1381612822666160203142513).

[2] Zavyalova E., Golovin A., Pavlova G., Kopylov A. *Curr. Pharm. Des.*, 2016, 22, accepted, in press.

[3] Zavyalova E., Tagiltsev G., Reshetnikov R., Arutyunyan A., Kopylov A. *Nucleic Acids Ther.*, 2016, in press, (doi: 10.1089/nat.2016.0606).

[4] Zavyalova, E.; Kopylov, A. G-quadruplexes and i-motifs as scaffolds for molecular engineering of DNA aptamers. In: *G-Quadruplex Structures, Formation and Roles in Biology*; Nova Publishers: New York, 2016, pp. 53-80.



## Фундаментальные основы электрохимического синтеза новых электродных материалов на основе кремния

*Исаков А.В., Галашев А.Е., Исаев В.А., Гришенкова О.В., Рахманова О.Р., Жук С.И., Лантев М.В.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая 20, г. Екатеринбург, 620137;  
эл. почта: ihte\_uran@mail.ru

Развитие технологий возобновляемой энергетики зависит от разработок в области получения новых конструкционных и функциональных материалов. Передовые разработки в этой области напрямую связаны с кремниевыми материалами. Перспективным способом получения кремния является метод электролитического осаждения в расплавленных солевых электролитах. Перспективными солевыми системами, являются расплавы на основе системы  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Исследования в области электролиза и развитие представлений о зародышеобразовании в этих расплавах позволят направленно изменять морфологию электролитических осадков кремния и переходить к исследованию процессов, протекающих при формировании наноматериалов близких к двумерным материалам и силицена.

Изучение литературных источников и обзор патентных документов показали, что выбранное направление является перспективным, а к кардинальному улучшению характеристик литий-ионных химических источников тока приведет создание поликристаллических наноматериалов нановолокнистого и пленочного типа. Электрохимический метод – перспективен для получения материалов близких к двумерным.

Входе работы установлен механизм катодной реакции восстановления кремния из расплава [1], механизм зарождения кремния и роста кластеров кремния [2-3] в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  на подложках из серебра и углеродных материалов в интервале температур 725 - 775 °С. Установлены кинетические характеристики процесса зародышеобразования.

Будет определено влияние анионного состава расплава концентрации кремния, добавок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KI}$  на процесс электрокристаллизации кремния.

Исследованы продукты электролиза расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , - катодные осадки, получены в виде тонких поликристаллических пленок получены импульсным электролизом, определено влияние  $\text{SiO}_2$  и  $\text{KI}$  на структуру и состав катодных осадков.

Проведен синтез тонких пленок кремния и проведено исследование методом КР спектроскопии. Типичные результаты представлены на рисунке 1.

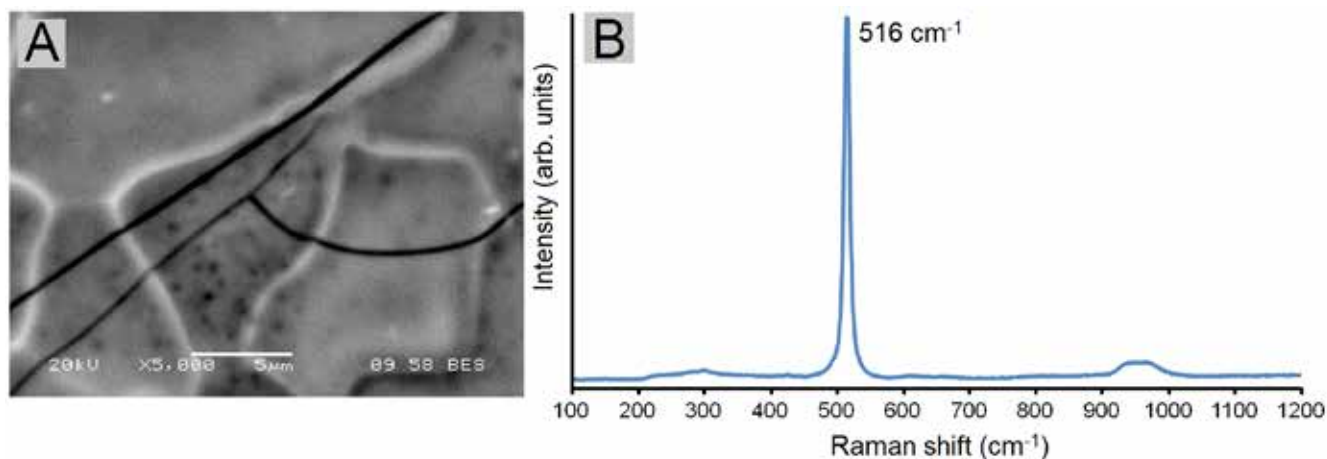


Рисунок 1 - Данные сканирующей электронной микроскопии и КР спектроскопии тонкой пленки кремния

Полученные данные по максимуму и полуширине колебательных полос согласуются с литературными данными по изучению силицена полученному другими методами.

Получены в МД эксперименте данные по исследованию движения ионов  $\text{Li}^+$  под действием электростатического поля в плоском канале, образованном листами дефектного силицена [4] и данные по прохождению ионов сквозь пористые силициновые мембраны при поддержке графена [5-8].

Получены данные по механическим и кинетическим свойствам, полученные после прохождения ионами  $\text{Li}^+$  пары пористых силициновых мембран, заключенных между двумя листами пористого графена. Они будут использованы для этапов конструирования силициновых анодов.

Создана компьютерная программа для определения межфазной энергии, характеризующей сцепление силицена с подложкой. Эта программа будет использоваться для выполнения плана работ на последующие два года. Программа статистического анализа, основанная на построении многогранников, адаптирована на анализ структуры межфазной границы.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00061.**

#### Публикации по гранту

- [1] Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Zaykov Yu.P., Journal of Serbian Chemical Society. 2016. In print.
- [2] Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Russian Metallurgy (Metally). 2016. 2016, 776.
- [3] Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P., J. Solid State Electrochem. 2016. DOI 10.1007/s10008-016-3425-y
- [4] A.E. Gakashev, Yu.P. Zaikov, R.G., Vladykin. Rus. J. Electrochem. (doi: 10.1134/S1023193516100049)
- [5] Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Зайков Ю.П., Физика твердого тела. 2016. 58, 1786. (<http://journals.ioffe.ru/articles/43495>)
- [6] Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Воробьев А.С., Рахманова О.Р. Неорганические материалы. 2017. В печати.
- [7] Рахманова О.Р., Галашев А.Е., Журнал физической химии. 2017. В печати.
- [8] Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Рахманова О.Р., Зайков Ю.П., Электрохимия. 2017. В печати.

## Сравнение методов увеличения чувствительности для определения хлора в растительном сырье лазерно-искровой эмиссионной спеткрометрией

*Закускин А.С., Лабутин Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Зоров Н.Б.*

Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы 1 стр.3, г. Москва, 119234; эл. почта: ale-zakuskin@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей является определение содержания различных макро- и микроэлементов в растениях. В частности, известно, что недостаток или избыток хлора может приводить к серьезному нарушению обменных процессов. Ионы хлора в растительном организме участвуют в энергетическом обмене, в фотосинтезе, в регулировке водного баланса, а также в поддержании баланса катионов. Поэтому общее содержание хлора, а также его распределение по различным частям растения представляют интерес с точки зрения изучения физиологических процессов, протекающих с его участием. Для решения данных задач предпочтительно использование экспрессного прямого метода локального анализа твердых проб с возможностью выполнения измерений в полевых условиях. Одним из методов, удовлетворяющих данным требованиям, является лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС), в которой для отбора пробы используется лазерное излучение, а образующаяся плазма является как источником возбуждения, так и источником аналитического сигнала. В отличие от рентгенофлуоресцентного метода анализа ЛИЭС позволяет определять легкие и тяжелые элементы. Однако, несмотря на неоспоримые достоинства, в ЛИЭС на аналитический сигнал влияет большое число факторов, связанных с составом и структурой анализируемых объектов, а чувствительность часто недостаточна для определения в природных объектах ряда элементов, особенно неметаллов. Выбор оптимального способа проведения количественного анализа методом ЛИЭС для разных типов проб является основной задачей текущего проекта РНФ. Это позволит выработать рекомендации для достижения заданных уровней правильности и воспроизводимости при использовании метода. Целью данной работы являлась оценка возможности определения хлора в растительном сырье методом ЛИЭС, для чего предложено использовать двухимпульсный вариант метода с коллинеарным и ортогональным сведением лучей.

В качестве образцов растительного сырья использовались государственные стандартные образцы элодеи канадской, травосмеси и листа березы. Определение содержания хлора проводилось в образце хвои сосны сибирской. В случае реализации простого одноимпульсного варианта метода, сигнал хлора можно было зарегистрировать только для образца с его наибольшим содержанием, поэтому для увеличения чувствительности использовали двухимпульсный режим. Нами было реализовано две схемы сведения лазерных лучей: с прохождением по одному оптическому пути (коллинеарная), а также направлением второго луча вдоль поверхности образца через плазму, образованную первым импульсом (ортогональная). При оптимизации экспериментальных параметров добивались максимального отношения интенсивности эмиссионной линии Cl I 837.59 нм к шуму, достигнутого при задержке между импульсами 2 мкс (коллинеарная схема) и 500 нс (ортогональная схема), задержке после второго импульса 750 нс, экспозиции 750 нс. Проведено сопоставление содержания хлора и щелочных элементов в образце хвои и определён по 3s-критерию предел обнаружения хлора, составивший 200 ppm.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01386.**

Публикации по гранту, связанные с представляемой работой:

- [1] Зоров Н.Б., Попов А.М., Зайцев С.М., Лабутин Т.А., Успехи химии, 2015, 84, 1021 (doi: 10.1070/RCR4538).
- [2] Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Opt. Express, 2014, 22, 22382 (doi: 10.1364/OE.22.022382).
- [3] Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., J. Anal. At. Spectrom., 2016, 11 (doi: 10.1039/C6JA00200E).
- [4] Labutin T.A., Popov A.M., Fuel, 2016, 167, 375 (doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.056).
- [5] Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A., Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., 2016, 118, 37 (doi: 10.1016/j.sab.2016.02.009).
- [6] Попов А.М., Кожнов М.О., Зайцев С.М., Зоров Н.Б., Лабутин Т.А., Журн. приклад. спектроск., 2015, 82, 673 (doi: 10.1007/s10812-015-0173-1).

## Влияние передающей среды на полиморфные превращения хлорпроамида в условиях высоких давлений

*Захаров Б.А., Горяйнов С.В., Сереткин Ю.В., Болдырева Е.В.*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, 630128;  
Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, проспект Академика Коптюга 3, г.  
Новосибирск, 630090, Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск,  
630090; эл. почта: b.zakharov@yahoo.com

Для химии твердых веществ и, в частности, для ее приложений в физической фармации крайне актуальным является управление полиморфизмом молекулярных кристаллов и образованием их сольватов с целью получения на их основе новых, улучшенных лекарственных форм. Традиционные методы, используемые для этого – варьирование растворителей, пересыщение растворов, нагревание или охлаждение. В последнее время становятся распространенными также методы механического воздействия на вещество, в том числе – в присутствии флюидных фаз. Для изменения структуры и свойств твердых веществ широко применяется и гидростатическое сжатие, которое невозможно осуществить, если не погружать твердый образец в жидкость или газ, которые обычно стараются выбирать максимально инертными в отношении исследуемого твердого образца. В последнее время появились работы, описывающие разрозненные наблюдения, свидетельствующие о том, что даже выбор инертной среды может иметь влияние на поведение твердого вещества, помещенного в эту среду, при повышении давления и при последующей разгрузке. В данной работе исследовано влияние гидростатической среды на полиморфизм хлорпроамида, известного как препарат для лечения диабета.

Для монокристаллов  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - полиморфных модификаций не было замечено явного влияния передающей давление жидкости на давление, при котором наблюдались фазовые переходы, и на структуры образующихся фаз высокого давления. При этом порошкообразные сухие образцы, вообще не имеющие контакта с флюидными фазами, почти не претерпевали фазовых переходов в тех же условиях. Кристаллы  $\beta$ -хлорпроамида, напротив, продемонстрировали всё богатство и разнообразие эффектов, которые, в принципе, возможно себе представить. Так, в тех жидких средах, в которых возможно растворение и перекристаллизация, происходил переход кристаллов  $\beta$ -хлорпроамида в  $\gamma$ - и  $\delta$ -формы (в зависимости от наличия затравки в ячейке высокого давления; в отсутствие других форм наблюдается перекристаллизация  $\beta$ -формы в  $\gamma$ -, а при наличии затравки – и в  $\gamma$ -, и в  $\delta$ - формы). В то же время, в не растворяющих образец гидростатических средах наблюдалась совершенно иная картина. С помощью дифракционного эксперимента с использованием источника синхротронного излучения в ESRF удалось установить, что при использовании в качестве гидростатической среды газов неона или гелия,  $\beta$ -хлорпроамид претерпевает превращение в  $\alpha$ -форму при давлениях порядка 1 ГПа либо в неизвестную фазу, которая может быть результатом внедрения гелия в полости кристаллической структуры хлорпроамида. В то же время, при использовании в качестве гидростатической среды парафина (жидкая смесь легких углеводородов),  $\beta$ -хлорпроамид демонстрирует совершенно иное поведение, претерпевая фазовый переход с образованием новой формы, отличной от  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - модификаций, и по параметрам ячейки близкой к  $\beta'$ -модификации, образующейся при охлаждении  $\beta$ -хлорпроамида. Таким образом, показано непосредственное влияние передающей среды на структурное превращение в кристалле. На основании предварительного анализа данных предполагается, что в случае использования парафина, имеет место взаимодействие алкильного хвоста хлорпроамида с жидкостью, что препятствует радикальной перестройке структуры, которая наблюдается при переходе  $\beta$ -формы в  $\alpha$ - при использовании нейтральной газовой гидростатической среды (гелий, неон)

Помимо среды, на то, в какую именно фазу высокого давления перейдет  $\beta$ -хлорпроамид, оказывало влияние присутствие в ячейке высокого давления кристаллов других полиморфных модификаций, даже не находящихся в прямом контакте с кристаллом  $\beta$ -хлорпроамида. Было

выполнено две серии экспериментов с использованием смеси пентан-изопентан (1:1) в качестве гидростатической среды для передачи давления. В первой серии в ячейку высокого давления загружались три кристалла разных полиморфных модификаций,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -хлорпропамида. Обнаружено, что при давлениях порядка 0.3 ГПа происходит медленное растворение  $\beta$ -формы с одновременной кристаллизацией новых игольчатых кристаллов и ростом кристалла  $\delta$ -хлорпропамида, который в данном случае выступил в роли затравки. Для сравнения была также выполнена загрузка одного кристалла  $\beta$ -хлорпропамида в ячейку высокого давления. В данном случае также наблюдалась перекристаллизация, но только с образованием новых игольчатых кристаллов и без образования кристаллов  $\delta$ -формы. С помощью дифракционного эксперимента, проведенного с использованием источника синхротронного излучения ESRF в Гренобле, удалось расшифровать структуру новой фазы, полученной в виде игольчатых кристаллов, и показать, что она полностью соответствует уже известной  $\gamma$ -модификации хлорпропамида. Учитывая, что из данных четырех полиморфных модификаций хлорпропамида самой рыхлой является  $\beta$ -, а самыми плотными являются  $\alpha$ - и  $\delta$ -формы, можно было бы ожидать, что перекристаллизация под давлением будет приводить к кристаллизации двух последних, наиболее плотных форм. Несмотря на это, в отсутствие затравок данных форм,  $\beta$ -хлорпропамид перекристаллизовывается в  $\gamma$ -модификацию, что не требует изменения конформаций молекул, как для перекристаллизации в более плотные полиморфные модификации.



**Рис. 1.** Перекристаллизация хлорпропамида в смеси пентана с изопентаном (1:1) под давлением

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00834.

Публикации по гранту

[1] Zakharov B.A., Goryainov S.V., Boldyreva E.V., *CrystEngComm*, 2016, 18, 5423 (DOI: 10.1039/c6ce00711b).

[2] Zakharov B.A., Seryotkin Y.V., Tumanov N.A., Paliwoda D., Hanfland M., Kurnosov A.V., Boldyreva E.V., *RSC Adv.*, 2016, 6, 92629 (DOI: 10.1039/c6ra17750f).

## Новая стратегия сборки высокоорганизованных 2D-координационных сеток порфиринов в монослоях ленгмюра

Ермакова Е.В.<sup>а</sup>, [Звягина А.И.](#)<sup>а</sup>, Гришанов Д.А.<sup>б</sup>, Енакиева Ю.Ю.,<sup>а</sup> Чернышев В.В.,<sup>а</sup>  
Иванова О.С.,<sup>б</sup> Калинина М.А.,<sup>а</sup> Арсланов В.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, pcss\_lab@mail.ru

<sup>б</sup> ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Формирование гибридных металлоорганических супрамолекулярных ансамблей, используя координационные взаимодействия, в настоящее время относится к одному из приоритетных направлений химической науки, поскольку позволяет создавать новые материалы сложной архитектуры, обладающие уникальными физико-химическими, оптическими, электрическими и другими свойствами. Особое место среди таких систем занимают пленочные металлоорганические каркасы (МОК), или пористые координационные полимеры. В настоящей работе рассмотрены вопросы формирования планарных элементов поверхностных металлоорганических каркасов на основе тетрапиридил порфиринов и катионов цинка с использованием техники Ленгмюра-Блоджетт. В отличие от методов жидкофазной эпитаксии и послойной электростатической самоорганизации, этот подход предусматривает сборку МОК из протяженных слоев, совершенство латеральной структуры которых обеспечивается на стадии получения монослоя-прекурсора на поверхности водной субфазы. Эти мультипорфириновые ансамбли составляют основу многослойных пленочных МОК, формируемых на твердых подложках. Проблема получения таких совершенных слоев с ориентацией плоскостей дискотических молекул, параллельной поверхности водной субфазы, состоит в их стремлении реализовать энергетически выгодные  $\pi$ - $\pi$  стэкинг взаимодействия, которые практически всегда приводят к отрыву молекулярных плоскостей от поверхности жидкости и нарушению архитектуры слоя. Если до недавнего времени задача решалась на уровне отдельных молекул, образующих монослой, и различных подходов, то принцип формирования МОК-структур уже сам продиктовал стратегию планарной организации: фиксирование face-on ориентации молекул за счет образования непрерывной 2D сетки металл-органических координационных связей.

В настоящей работе предложена новая стратегия сборки высокоорганизованных 2D-координационных сеток тетрапиридил порфиринов в монослоях Ленгмюра, основанная на использовании в качестве исходного тектона не металлокомплекса, а свободного основания. Такой подход позволяет контролировать процесс металлизации порфиринового макроцикла на всех стадиях формирования МОК. При традиционном способе формирования мультипорфириновых МОК возникает проблема деметаллирования металлокомплексов порфирина как в формирующем монослое растворе органического растворителя (как правило, в хлороформе), так и в самом монослое на поверхности водной субфазы. Однако до сих пор проблема металлизации-деметаллирования комплексов тетрапиридил порфирина в организованных 2D системах остается не изученной.

Эти принципиальные вопросы формирования полислойных ПОВМОК совершенной структуры, а также некоторые другие, относящиеся к получению монослоев решаются в настоящей работе с привлечением техники Ленгмюра-Блоджетт (изотермы сжатия) и методов *in situ* отражательно-абсорбционной спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии монослоев, позволяющих контролировать процесс сборки металлоорганических каркасов на поверхности (ПОВМОК) на всех этапах объединения компонентов в связанные 2D структуры.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512.

## О возможности построения универсальных крупнозернистых моделей полимеров

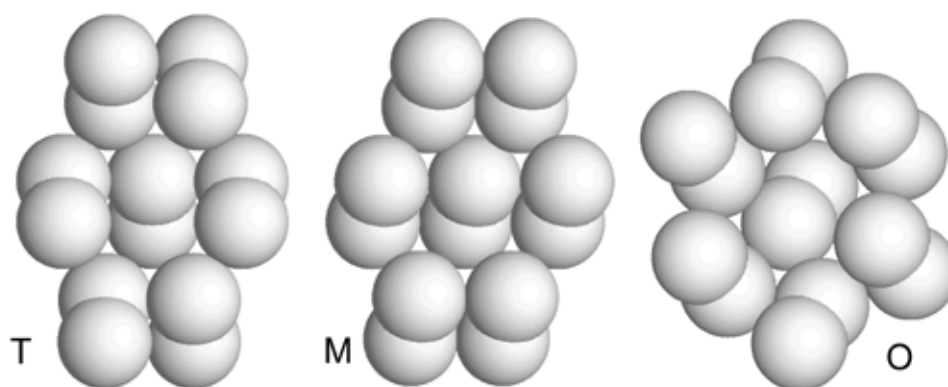
*Зубова Е.А., Мазо М.А., Стрельников И.А., Ковалева Н.А., Маневич Л.И.*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991;  
эл. почта: zubova@chph.ras.ru

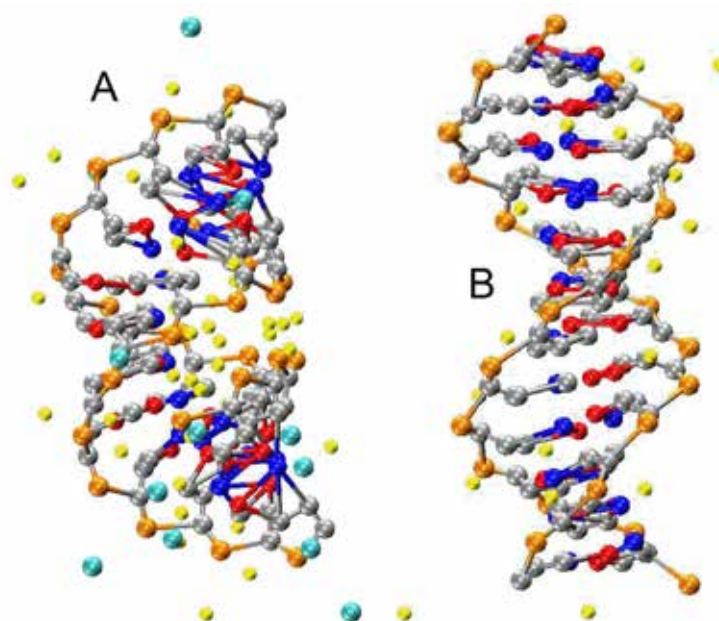
В последние десять лет молекулярно-динамическое моделирование в рамках крупнозернистых (КЗ) моделей развивалось стремительными темпами, особенно для полимеров и больших биологических молекул. Для этого есть две причины. Первая состоит в том, что, несмотря на существенное развитие вычислительных мощностей, в настоящее время решаются задачи, требующие моделирования на временах, на много порядков превышающих характерные времена колебаний атомов. Это, например, задачи исследования фазовых переходов в полимерах или структурных трансформаций в биомолекулах. Вторая причина более фундаментальна. Построение КЗ модели позволяет лучше понять структуру системы и иерархию взаимодействий в ней. Кроме того, если целью является описание материала на макроуровне, то КЗ модель становится необходимым шагом при переходе от полноатомного (ПА) представления системы к ее континуальному описанию.

Вначале КЗ модели строились чисто интуитивно, с целью воспроизведения конкретного эксперимента, часто на основе знания структуры и свойств исследуемых молекул. Впоследствии на примерах низкомолекулярных жидкостей были разработаны регулярные методы получения параметров КЗ силовых полей из статистического анализа поведения ПА моделей. Однако, упомянутые регулярные методы имеют три существенных недостатка. Во-первых, количество и расположение зерен, а также форма КЗ потенциалов должны быть выбраны до применения этих методов, и логика этого выбора почти никогда не обсуждается, в то время как ошибка на данном «нулевом» этапе может приводить к неадекватности КЗ модели при любых ее параметрах. Во-вторых, построенные КЗ силовые поля хорошо воспроизводят структуру и статистическое поведение вещества в той физической ситуации, для которой были параметризованы, но часто непригодны для другого состояния вещества, причем проблема не решается простым введением зависимости параметров от внешних условий (например, от температуры и давления). И, наконец, в КЗ моделях почти всегда наблюдается «непрямое ускорение»: процессы в них протекают существенно быстрее, чем в реальности, и величина этого ускорения слабо зависит от грубости зерна.

В рамках настоящего проекта мы построили две КЗ модели полимеров: простейшего, полиэтилена (ПЭ), и достаточно сложного, ДНК (см. рис. 1 и 2). Обе модели разрабатывались прежде всего для изучения длительных процессов, структурных фазовых переходов в этих веществах: между разными кристаллическими фазами ПЭ и между А и В формами ДНК. В обоих случаях мы показали, что для воспроизведения нескольких фаз вещества в рамках одного и того же силового поля необходим аккуратный выбор размера и расположения зерен. Также в обоих случаях мы видели, что критическим для модели является и выбор формы КЗ потенциалов. Для ДНК оказалось существенным явное введение в модель ионов в растворе, которое позволило выделить из КЗ взаимодействий «энтропийные», зависимость формы которых от внешних условий легко рассчитать в рамках ПА моделей ионных растворов. Для ПЭ параметризация силового поля проводилась по динамическим, а не статистическим характеристикам вещества (спектру колебаний орторомбического кристалла), что, вместе с адекватным выбором расположения зерен, исключает возникновение непрямого ускорения. Обе построенные модели, в отличие от предлагавшихся ранее, представляются универсальными для применений в моделировании этих веществ.



**Рис. 1.** Триклинная, моноклинная и орторомбическая кристаллические фазы ПЭ в рамках построенной КЗ модели из «объединенных атомов» (три атома  $\text{CH}_2$ -группы объединены в одно зерно).



**Рис. 2.** А и В формы ДНК в рамках построенной КЗ модели (6 зерен на нуклеотид в ДНК и явные ионы).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10302.

Публикации по гранту

[1] Стрельников И.А., Зубова Е.А., Мазо М.А., Маневич Л.И. Высокомолек. соед. А, 2017 (в печати).

[2] Natalia A. Kovaleva, Irina P. Kikot, Mikhail A. Mazo, Elena A. Zubova, 2016 arXiv:1401.2770v3



## Введение кобальта в фосфаты щелочноземельных металлов со структурой апатита

*Зыкин М.А., Бабешкин К.А., Васильев А.В., Трусов Л.А., Казин П.Е.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, г. Москва, 119991;  
эл. почта: mzykin@gmail.com

Соединения со структурой апатита, к которым относится, например, гидроксоapatит кальция, представляют собой довольно универсальную матрицу для встраивания различных ионов. Действительно, одной из важнейших особенностей апатитов является их способность к замещению одних ионов на другие без изменения структуры. При этом зачастую такое замещение приводит к возникновению новых функциональных свойств. Так, силикаты редкоземельных элементов со структурой апатита вызывают существенный интерес благодаря обнаруженной у них высокой ионной проводимости по кислороду.

Ранее было обнаружено, что присутствующие в структуре апатита одномерные каналы возможно встроить ионы, содержащие d-металлы (медь, кобальт, никель), частично замещая расположенные там гидроксид-ионы. При этом встраивание переходных металлов в фосфаты щелочноземельных элементов вызывает возникновение интенсивной окраски. Как было показано нашей группой, медь встраивается в такие каналы в виде линейных группировок [O-Cu-O] и демонстрирует медленную релаксацию намагниченности, то есть выступает как моноионный магнит. Соединения с подобными свойствами, обычно представляющие собой органические комплексы d- или f-элементов, в данный момент интенсивно исследуются, поскольку могут лечь в основу материалов для высокоплотной записи информации, а также кубитов в спинтронике. Фосфаты со структурой апатита, содержащие атомы меди в гексагональных каналах, представляют собой редкий пример неорганических моноионных магнитов, при этом фосфатная матрица выполняет одновременно две функции: стабилизирует крайне желательную для возникновения подобных свойств линейную координацию меди, а также позволяет разбавлять магнитную систему, увеличивая расстояние между магнитными ионами и улучшая таким образом функциональные свойства.

В рамках данного проекта проводится исследование встраивания кобальта в одномерные каналы фосфатов щелочноземельных элементов со структурой апатита, поскольку кобальт потенциально также может выступать в качестве моноионного магнита. Более того, известен ряд моноионных магнитов на основе кобальта, в то время как для меди это первый пример обнаружения у нее медленной релаксации намагниченности. В ходе данной работы исследовали встраивание в фосфатные апатиты кобальта в различной концентрации, так как расстояние между ионами кобальта может влиять на магнитные свойства образцов. Кроме того, изучали условия для получения фосфатов с максимально возможной концентрацией кобальта, поскольку представляет интерес получение не только разбавленной магнитной системы, но и упорядоченного массива моноионных магнитов в составе твердого тела.

В процессе работы методом твердофазного синтеза были получены кальциевые, стронциевые и бариевые фосфаты со структурой апатита с различным содержанием кобальта в гексагональных каналах состава  $M_5(PO_4)_3(CoO_2)_x(OH)_{1-2x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba; x = 0,02; 0,05; 0,1; 0,5$ ). По данным рентгеновской дифракции были определены параметры решетки для полученных образцов и показано, что они последовательно изменяются с увеличением содержания кобальта в решетке. Рентгеноструктурное исследование полученного монокристаллического образца фосфата стронция, содержащего кобальт, позволило подтвердить встраивание кобальта в гексагональный канал в виде угловой группировки [O-Co-O]. Согласно данным ИК и КР-спектроскопии, при встраивании кобальта в решетку в колебательных спектрах возникают дополнительные пики, соответствующие колебаниям кобальт-кислород. При изменении концентрации кобальта меняется не только интенсивность пиков, но и их положение, что позволяет предположить наличие разных состояний кобальта в решетке.

Для определения максимальной возможной концентрации кобальта в исследуемых фосфатах, а также условий для получения образцов с максимальной концентрацией кобальта, были синтезированы фосфаты с номинальным соотношением апатит : кобальт = 1:0,5. Данные неоднородные образцы (в частности, всегда присутствовала примесь избыточного оксида кобальта) были дополнительно отожжены при температурах 1200-1600°C на воздухе, а также в токе сухого аргона. Данные рентгеновской дифракции образцов позволили установить фазовый состав, определить параметры решетки, а также уточнить заселенность позиции кобальта в образцах. Согласно полученным данным, оптимальной для получения образцов с максимальным содержанием кобальта является температура 1400°C. Кроме того, отжиг в токе сухого аргона также способствует встраиванию кобальта в решетку. Максимальная заселенность позиции кобальта составляет величину порядка 0,3, остальной кобальт находится в примесной фазе оксида кобальта.

Предварительные магнитные измерения полученных образцов продемонстрировали наличие медленной релаксации намагниченности, проявляемой кобальтсодержащими ионами.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10031.**

## Удобный синтетический подход к несимметрично функционализированным 5,5'-диарил-2,2'-бипиридинам

Криночкин А.П.,<sup>а</sup> Носова Э.В.,<sup>аб</sup> Копчук Д.С.,<sup>аб</sup> Ковалев И.С.,<sup>а</sup> Хасанов А.Ф.,<sup>а</sup> Зырянов Г.В.<sup>аб</sup>

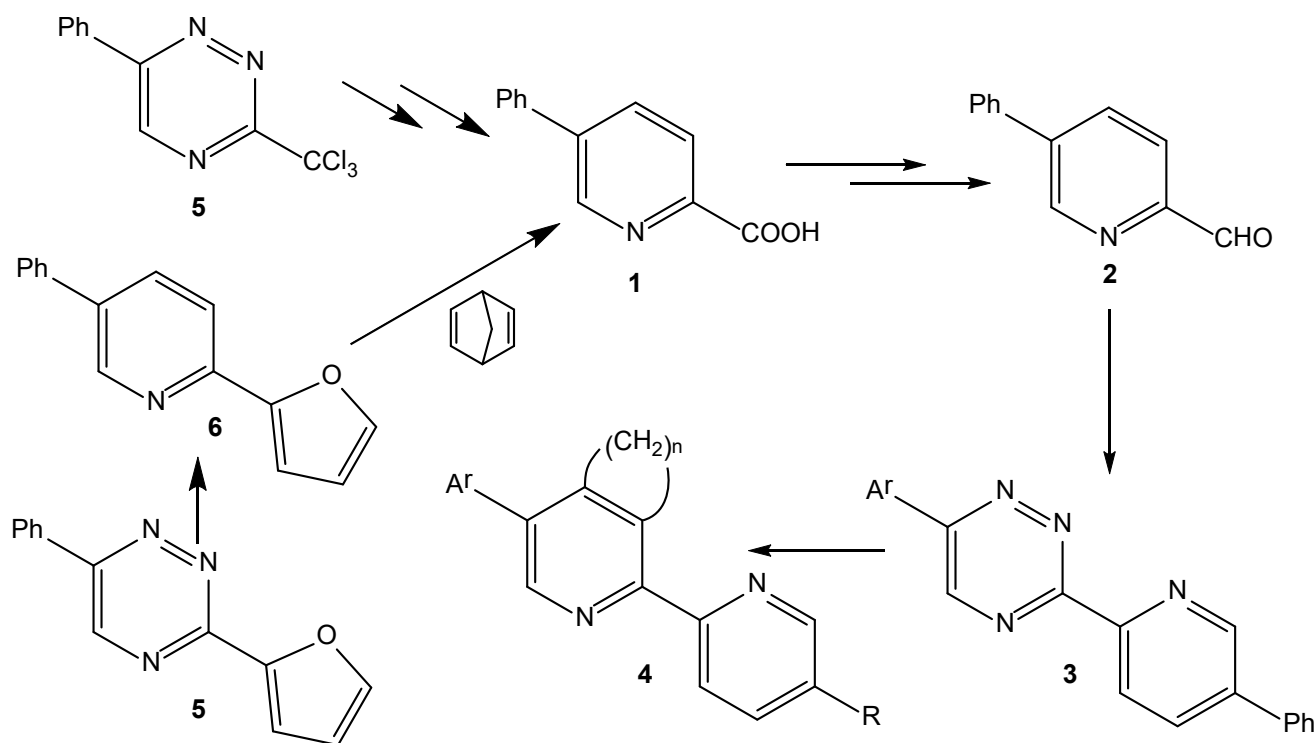
<sup>а</sup>-Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 20, г. Екатеринбург, 620002; эл. почта: dкорчук@mail.ru

<sup>б</sup>-Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, д. 22 / ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: emily74@rambler.ru

Соединения 2,2'-бипиридинового ряда находят широкое применение в качестве лигандов для катионов переходных металлов. Такие соединения с расширенной системой сопряжения представляют отдельный интерес благодаря более приемлемым фотофизическим характеристикам (длинноволновое смещение максимумов поглощения и испускания). Также они находят применение в качестве компонентов для OLED, солнечных ячеек и т.д.

Синтез таких соединений обычно производится с применением различных вариантов реакций кросс-сочетания, основываясь либо на 5,5'-дибром-2,2'-бипиридине, либо на производных 2-бромпиридина. В крайне редких случаях представлены примеры получения несимметрично функционализированных 5,5'-диарил-2,2'-бипиридинов или их аналогов, например, в результате последовательного кросс-сочетания по двум бромам в соответствующих положениях 1,10-фенантролина или бипиридина.

В данной работе мы предлагаем удобный метод получения этих соединений с использованием последовательного построения двух пиридиновых колец с использованием «1,2,4-триазиновой» методологии.



На начальном этапе синтеза была получена 5-фенилпиридин-2-карбоновая кислота **1**, в результате модификации карбоксильной группы которой был получен необходимый альдегид **2**, который был использован для проведения гетероциклизации 1,2,4-триазинового цикла соединений **3**, реакция аза-Дильса-Альдера которых с такими диенофилами, как 2,5-норборнадиен или 1-морфолиноциклопентен, позволила получить целевые несимметричные 2,2'-бипиридины **4**

В ходе работы были изучены фотофизические свойства полученных новых производных 2,2'-бипиридинов. Полученные соединения люминесцируют в ацетонитрильных растворах, показывая максимум в диапазоне 422-521 нм в зависимости от природы введенных заместителей. Сравнение полученных данных с таковыми для родственных бипиридинов, не имеющих второго ароматического заместителя, а также имеющих сложноэфирную группу в данном положении, показало наличие существенного смещения в область больших длин волн как максимумов поглощения, так и максимумов испускания.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10033.**

Публикации по гранту

[1] Korchuk, D. S., Slepukhin, P. A., Kovalev, I.S., Khasanova, A. F., Taniya, O. S., Shabunina, O. V., Zyryanov, G. V., Rusinov, V. L., Chupakhin, O.N. Polyhedron, 2016, 110, 235–240.

[2] Korchuk D. S., Chepchugov, N.V., Kim G. A., Zyryanov G.V., Kovalev, I. S., Rusinov, V.L., Chupakhin O.N. Tetrahedron Lett. 2016, 57, 296–299.

## Синтез новых поли(аза)макроциклических лигандов и их металлокомплексов

*Копчук Д.С., Ковалев И.С., Хасанов А.Ф., Павлюк Д.Е., Сантра С., Зырянов Г.В.*

а-Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, д. 20, г. Екатеринбург, 620002; эл. почта: dkorchuk@mail.ru

б-Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, д. 22 / ул.  
Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: emily74@rambler.ru

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, д. 22 / ул.  
Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: emily74@rambler.ru

Современное развитие науки техники создает предпосылки для развития технологий утилизации техногенных стоков, а также методологий получения органических соединений и материалов различного назначения с минимальным количеством побочных продуктов и/или с максимальной атомной экономией.

При выполнении проекта особое внимание уделяется получению традиционно-используемых полиазотистыхлигандов, (гетеро)ароматических супрамолекул или их комбинаций с использованием процессов, протекающих с высокой атомной экономией и эффективностью, а именно реакций циклоприсоединения (Дильса-Альдера), циклоконденсации, реакций прямой активированной С-Н функционализации и других процессов.

В результате в рамках настоящего проекта получены новые представители полиазагетероциклов, (гетеро)циклофанов с различными размерами макроциклических колец и различными заместителями в макроцикле и гетероцикле.

Для получения новых (олиго)азиновых, азольных и других систем исследованы реакции 1,2,4-триазинов (диенов) с различными диенофилами, например енаминами и аринами. В результате с высокими выходами происходит образование соответствующих олигопиридиновых систем с различной степенью сопряжения. Взаимодействие с аринами в зависимости от заместителя в молекуле аринового интермедиата, а также в молекуле 1,2,4-триазина приводит к образованию как продуктов реакции Дильса-Альдера (а именно изихинолинов), так и к образованию продуктов неариновых трансформаций 1,2,4-триазинового цикла [1-2].

Для получения макроциклов были использованы как традиционные способы синтеза, так и разработаны новые эффективные методики без участия растворителя, а также с использованием темплатных эффектов растворителей [3-4]. Дальнейшая модификация макроциклов фрагментами азагетероциклов проводилась с использованием процессов прямой С-Н функционализации.

Изучение координационно-химических свойств полученных (гетеро)макроциклов проводилось с использованием УФ- и флуоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данных РСА.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования синтезированных соединений в качестве лигандов/рецепторов для распознавания и/или супрамолекулярной экстракции катионов металлов из растворов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-43-02020.**

Публикации по гранту

[1] Korchuk, D. S., Slepukhin, P. A., Kovalev, I.S., Khasanova, A. F., Taniya, O. S., Shabunina, O. V., Zyryanov, G. V., Rusinov, V. L., Chupakhin, O.N. Polyhedron, 2016, 110, 235–240.

[2] Korchuk, D.S., Shepchugov, N.V. Albert F. Khasanova, Igor S. Kovaleva, Sougata Santraa, Nosova, E.V., Zyryanov, G.V., Majee. A., Rusinov, V.L., Chupakhin, O.N. Tetrahedron Lett., 2016, 3862–3865.

[3] Santra, S., Korchuk, D. S., Kovalev, I. S., Zyryanov, G. V., Majee, A., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N. Green Chem., 2016, 18, 423–426

[4] Santra, S., Kovalev, I. S., Korchuk, D.S., Zyryanov, G. V., Majee, A., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N. RSC Adv., 2015, 5, 104284–104288.

## Исследование антиоксидантных свойств новых противовирусных веществ

*Иванова А.В., Уломский Е.Н., Козицина А.Н., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р.*

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002; эл. почта: a.v.ivanova@urfu.ru

В настоящее время синтезировано большое количество соединений азолазинового ряда, многие из которых обладают противовирусной активностью. В то же время известно, что при возникновении заболеваний вирусной этиологии в организме наступает состояние окислительного стресса, связанное с избыточной генерацией активных форм кислорода радикальной и нерадикальной природы, которое утяжеляет течение заболевания. Таким образом, при развитии инфекционных заболеваний очень важно проводить не только лекарственную (противовирусную) терапию, но и контролировать окислительно-восстановительное состояние организма, корректируя его препаратами антиоксидантного действия. Такой подход при лечении инфекционных заболеваний позволит ускорить естественные регенеративные процессы в организме. В связи с этим важным является создание высокоэффективных лекарственных средств, обладающих одновременно антивирусным и антиоксидантным действием и исследование антиоксидантных свойств данных препаратов нового поколения.

В рамках проводимого исследования были разработаны подходы к исследованию антиоксидантных свойств с использованием потенциометрического метода анализа. В качестве модели окислителя были использованы соединения радикальной и нерадикальной природы, т.е. 2 типа сигналообразующих окислительно-восстановительных реакций.

Для реализации первого подхода с использованием в качестве модели окислителя соединений нерадикальной природы был предложен метод исследования антиоксидантов, основанный на использовании окисленной формы металла в составе комплексного соединения. Измерение потенциала проводилось после прохождения химической реакции между антиоксидантами исследуемого образца и окислителем, и последующей добавки окислителя. В качестве окислителей были использованы комплексы железа (III):  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}$ . Изучены электрохимические свойства данных комплексов методом циклической вольтамперометрии. Определены критерии выбора оптимальной модели окислителя, а также рабочих условий для анализа в различных концентрационных интервалах.

Второй подход для исследования антирадикальных свойств основан на взаимодействии исследуемого объекта с генерируемыми пероксильными радикалами. Источником радикалов служила реакция термического распада азоинициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (AAPH). Реакция термического распада AAPH изучена потенциометрическим методом с использованием комплексов железа (II):  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]^{2-}$ ; определены скорость генерирования и константа скорости генерирования. В основе предлагаемого подхода лежит закономерное изменение окислительно-восстановительных свойств системы связанное со следующими процессами: генерирование пероксильных радикалов, взаимодействие пероксильных радикалов с ингибитором, восстановление стационарной концентрации радикалов вследствие полного израсходования ингибитора. Разрабатываемый метод позволит получать информацию об антирадикальной емкости различных ингибиторов радикальных реакций, кинетических параметров реакции ингибирования, а также о механизме ингибирующего действия антиоксидантов различной химической природы.

С использованием предложенных подходов будут исследованы антиоксидантные и антирадикальные свойства противовирусных препаратов двойного действия на основе азолазинов, а также модельных азолов и азинов, модифицированных остатками фенолов, ди и полигидроксибензолов, связанных непосредственно с гетероциклом, и через спейсеры, например,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NH}-\text{N}=\text{CR}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}$ -группы.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-00008.**

Публикации по гранту

[1] Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Козицина А.Н., Матерн А.И., Известия АН. Сер. хим., 2016, 2, 419.

[2] Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Попова К.Г., Матерн А.И., Журн. аналит. химии, 2017, принято в печать.

[3] Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Окулова Я.А., Матерн А.И., Хим. Фарм. Журн., 2017, подано в печать.

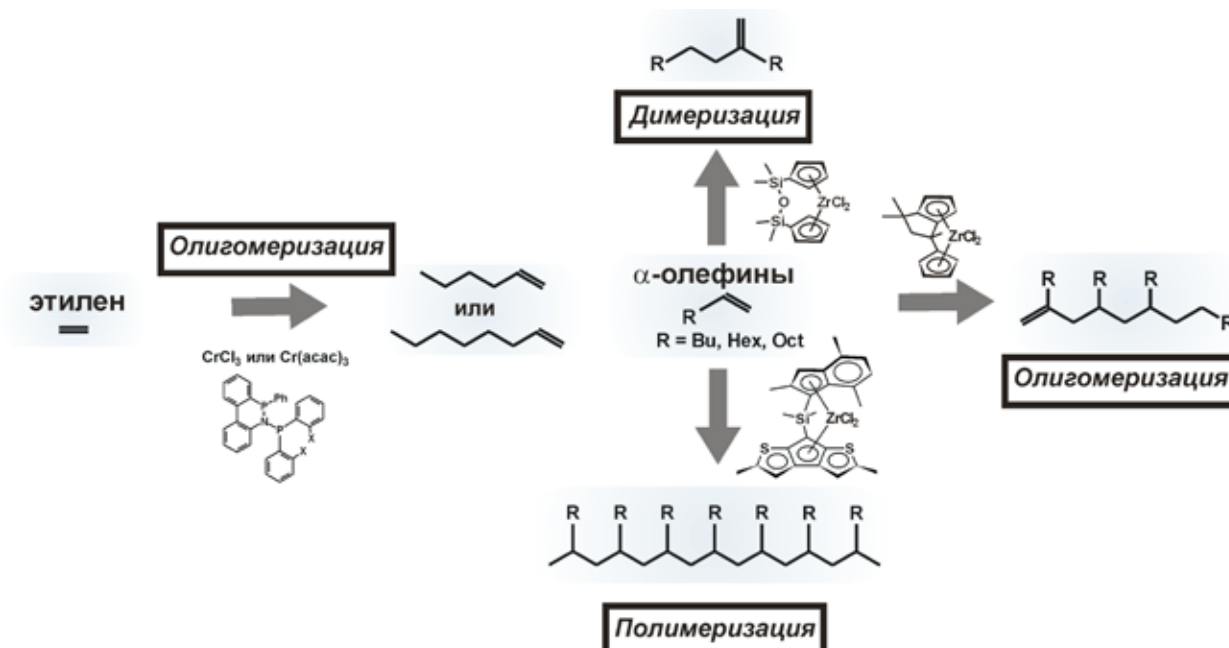
## Одноцентровый катализ в синтезе димеров, олигомеров и полимеров $\alpha$ -олефинов

*Ивченко П.В.<sup>1,2</sup>, Нифантьев И.Э.<sup>1,2</sup>, Миняев М.Е.<sup>1</sup>,  
Ройтерштейн Д.М.<sup>1</sup>, Тавторкин А.Н.<sup>1</sup>, Виноградов А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект 29, г. Москва, 119991;  
эл. почта: phpasha1@yandex.ru

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991

Развитием "классического" циглер-наттовского катализа, используемого в индустрии пластиков, являются селективная олигомеризация этилена и  $\alpha$ -олефинов с использованием "неклассического" ЦНК и включает в себя проведение исследований по ряду взаимосвязанных направлений (рис. 1).



**Рис. 1.** Синтез и каталитические превращения  $\alpha$ -олефинов.

Несомненный теоретический и практический интерес представляют относительно слабо изученные процессы, катализируемые цирконоценоми в присутствии минимальных избытков алюминийорганических активаторов. В рамках настоящего проекта установлено, что большая часть цирконоценов, демонстрирующих высокую производительность в "традиционном" одноцентровом катализе, мало активна в присутствии минимальных количеств MAO; в то же время, стерически незатрудненные циклопентадиенильные комплексы катализируют образование винилиденовых димеров  $\alpha$ -олефинов, а комплексы, содержащие электронодонорные лиганды, инициируют образование полимеров. На основании предложенной концепции механизма реакции разработан эффективный метод двухстадийной активации цирконоценов, найдены эффективные катализаторы селективной димеризации [1, 2], олигомеризации [3] и полимеризации [4]  $\alpha$ -олефинов. Продемонстрированы перспективы использования продуктов на основе  $\alpha$ -олефинов в синтезе дисперсантов и экстрагентов с регулируемой липофильностью, растворимых в углеводородах полимеров с депрессорными свойствами, моторных масел и смазок, полимеров – загустителей, ферромагнитных углеводородных абсорбентов.

Так как гексен-1 и, особенно, октен-1 рассматриваются в качестве базовых мономеров для разрабатываемых процессов, выполнены исследования по селективной три- и тетрамеризации этилена в присутствии комплексов Cr (III) с новыми дифосфиновыми лигандами с целью разработки

тандемных технологий получения димеров и олигомеров  $\alpha$ -олефинов.

С целью создания блок-сополимеров этилена с полярными мономерами (рис. 2) проведены теоретические и экспериментальные исследования полимеризации с раскрытием цикла (ПРЦ) циклических субстратов [5], а также разработаны эффективные катализаторы получения олигоэтилен-магния с использованием селективной олигомеризации этилена с переносом цепи [6].



**Рис. 2.** Олигомеризация с переносом цепи и полимеризация с раскрытием цикла в синтезе блок-сополимеров.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00053.

Публикации по гранту

[1] Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Ivchenko P.V., Catal. Commun., 2016, 79, 6 (doi: 10.1016/j.catcom.2016.02.013).

[2] Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., Виноградов А.А., Заявка на изобретение RU 2016118439.

[3] Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bezzubov S.I., Ivchenko P.V., Mendeleev Commun., 2016, в печати.

[4] Ивченко П.В., Нифантьев И.Э., Виноградов А.А., Крутько Д.П., Шандрюк Г.А., Высокомол. Соед., 2016, в печати.

[5] Nifant'ev I., Shlyakhtin A., Bagrov V., Lozhkin B., Zakirova G., Ivchenko P., Legon'kova O., React. Kinet. Mech. Catal., 2016, 117, 447 (doi: 10.1007/s11144-015-0952-y).

[6] Minyaev M.E., Vinogradov A.A., Roitershtein D.M., Borisov R.S., Ananyev I.V., Churakov A.V., Nifant'ev I.E., J. Organomet. Chem., 2016, 818, 128 (doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.06.003).



## Экстракция металлов в системе бромид тетрагексиламмония – вода с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

*Ильин Д.В., Смирнова С.В., Плетнев И.В.*

МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинский проспект 1, стр. 3, г. Москва, 119991;  
эл. почта: ilindv@analyt.chem.msu.ru.

Жидкостная экстракция - важнейший метод разделения и концентрирования, часто являющийся неотъемлемым этапом подготовки пробы к анализу. Использование новых растворителей и новых двухфазных систем жидкость-жидкость, позволяющих отказаться от традиционных растворителей, недостатки которых общеизвестны (горючесть, высокая летучесть и связанные с ней пожаро- и взрывоопасность, токсичность или, по меньшей мере, экологическая «недружественность»), являются основными тенденциями развития экстракционных методов. В связи с этим особое внимание уделяется применению в экстракции ионных жидкостей [1], а также вариантам экстракции без органического растворителя - экстракция в двухфазных водных системах (ДВС), экстракция с разделением фаз в точке помутнения растворов ПАВ и др. ДВС на основе водорастворимых полимеров, например, полиэтиленгликолей, или ПАВ образуются под действием различных неорганических высаливателей. В то же время известно (хотя и малоизвестно), что некоторые соли четвертичного аммония при контакте с водой способны образовывать двухфазные системы жидкость-жидкость. Разделение на две жидкие фазы в системе бромид тетрагексиламмония – вода не требует введения высаливающего агента и происходит в широком диапазоне температур, по крайней мере до 100°C. Такие системы весьма интересны для экстракции, поскольку экстракционный растворитель легкодоступен и может быть получен *in situ* в процессе экстракции при добавлении к водному раствору соответствующей твердой соли [2].

В настоящей работе двухфазную водную систему на основе бромида тетрагексиламмония (ТНАВ) использовали для экстракции ионов тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Pb). В качестве группового экстракционного реагента выбрали хорошо известный реагент 4-(2-пиридилазо)резорцин, ПАР. Исследовано влияние pH, концентрации реагента, ионной силы, соотношения объемов водной и органической фаз, времени контакта фаз на извлечение металлов в системе ТНАВ–H<sub>2</sub>O. Ионы металлов количественно экстрагируются в присутствии ПАР (1·10<sup>-3</sup>М) при pH 5,0-11,5 за 1 мин. Подобраны условия экстракции для проведения группового концентрирования металлов.

Исследована возможность многоэлементного определения металлов после группового концентрирования непосредственно в экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС). Метод МП-АЭС представляет собой универсальный подход к многоэлементному анализу и может стать альтернативой пламенным методам эмиссионного и абсорбционного анализа. Рабочим газом в МП-АЭС является азот, что делает анализ безопаснее и дешевле, чем другие методы абсорбционного или эмиссионного анализа. Одним из ограничений применения метода МП-АЭС является сложность работы с растворами с высоким солевым содержанием. Концентрирование позволяет элиминировать влияние солевого фона. В ходе работы были подобраны характеристики МП-АЭС определения металлов в экстракте и изучено мешающее влияние некоторых анионов и катионов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00012.

Публикации по гранту

[1] Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V. Moscow University Chemistry Bulletin, 2015, 229 (doi: 10.3103/S0027131415050120).

[2] Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V., Zolotov Yu.A. Doklady Chemistry, 2016, 469, 238 (doi: 10.1134/S001250081608005X).

## Новые высокоэффективные «зеленые» ингибиторы гидратообразования на основе полисахаридов

*Ишмуратов Ф.Г.<sup>1</sup>, Рахимова Н.Т.<sup>1</sup>, Ишмияров Э.Р.<sup>1</sup>, Волошин А.И.<sup>1</sup>, Томилов Ю.В.<sup>2</sup>, Нифантьев Н.Э.<sup>2</sup>, Докичев В.А.<sup>1,3</sup>*

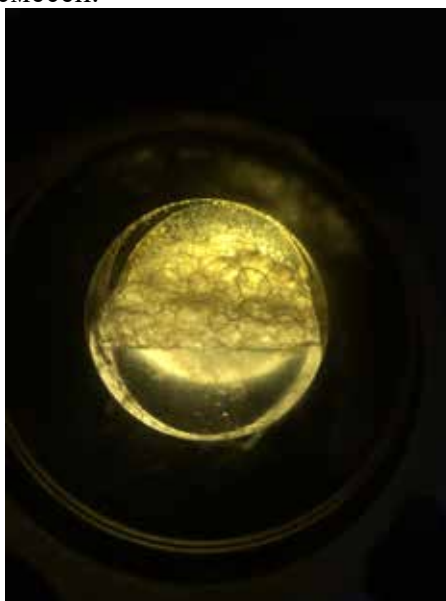
<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. Карла Маркса 12, г. Уфа, 450008; эл. почта: dokichev\_vl@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991

<sup>3</sup>Уфимский Институт химии РАН, проспект Октября 71, г. Уфа, 450054

Нефте- и газодобыча и транспорт в условиях низких температур Крайнего Севера и Арктики сопровождается образованием газогидратов. Для снижения проблем гидратообразования используют термодинамические ингибиторы, такие как метанол, который обладает высокой токсичностью. По прогнозам (Грунвальд А.В. Нефтегазовое дело, 2007 г.) применение метанола в газовой промышленности в 2020 г. составит только в Российской Федерации около 751 тыс. тонн. Тенденция управления гидратообразованием в нефтедобыче направлена на замену метанола ингибиторами гидратообразования малой концентрации, которые эффективно работают в дозировках в 100-500 раз меньше метанола (кинетические ингибиторы гидратообразования, антиагломеранты). Полисахариды представляют собой перспективный класс «зеленых» нефтепромысловых реагентов [1].

В рамках настоящего проекта разработаны методы получения природных полисахаридов и их производных, перспективных в качестве экологически безопасных ингибиторов гидратообразования [2-4]. Проведены систематические исследования влияния ряда функционализированных полисахаридов на формирование гидратов углеводородных газов. Изучены термобарические условия образования газогидратов в присутствии полисахаридов (арабиногалактан, декстран, карбоксиметицеллюлоза и т.д.) в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента. Установлено, что полисахариды являются ингибиторами гидратообразования смешанного типа - термодинамическими и кинетическими малой дозировки и по сравнению с «традиционными» ингибиторами не проявляют способность растворять гидраты, о чем свидетельствует более высокий перепад давления (40-45 атм.) при гидратообразовании. Полученные результаты предполагается использовать для разработки технологий ингибирования гидратообразования в процессах добычи и транспорта газа и газонефтяных смесей.



**Рис.1.** Образование гидрата углеводородных газов в исследовательской ячейке

На основе природного полисахарида из растительного сырья создан нефтепромысловый реагент NEN-4, который по эффективности превосходит в 100-200 раз известные ингибиторы гидратообразования (эффективная дозировка – 50 ppm). Реагент NEN-4 относится к низкоагрессивным реагентам (скорость коррозии 0,007 мм/год). Разработана товарная форма и технические условия на новый высокоэффективный «зеленый» ингибитор гидратообразования NEN-4.

**Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-33-00022).**

Публикации по гранту

[1] Докичев В.А., Коптяева Е.И., Ишмуратов Ф.Г., Алимбекова С.Р., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Нефтяное хозяйство, 2016, 92.

[2] Яшунский Д.В., Меньшова В.М., Цветкова Д.Е., Цветков Ю.Е., Бельков А.А., Васяров Г.Г., Титов Е.В., Пименов А.В., Онучин А.А., Томилов Ю.В., Докичев В.А., Нифантьев Н.Э., Известия АН. Сер. хим., 2014, 2571 (doi: 10.1007/s11172-014-0780-7).

[3] Ишмуратов Ф.Г., Коптяева Е.И., Волошин А.И., Телин А.Г., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А., Журн. приклад. хим., 2015, 88, 1672 (doi: 10.1134/S10704272150120026).

[4] Dokichev V.A., Ishmuratov F.G., Koptyaeva E.I., Latypova D.R., Voloshin A.I., Telin A.G., Tomilov Y.V., Nifantiev N.E. Res. J. Chem. Environ, 2016, в печати.

## Термическая устойчивость амидоборанов щелочных металлов

*Казаков И.В., Бутлак А.В.*

Институт химии СПбГУ, Университетский пр. 26, г. Петергоф, 198504;  
эл. почта: Kazaker@yandex.ru

Амидобораны щелочных металлов  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Cs$ ) — производные амминборана  $BH_3NH_3$  — на данный момент являются перспективными твердыми источниками водорода для применения в сфере водородной энергетики. Сам амминборан  $BH_3NH_3$  при нагревании постадийно и эндотермически высвобождает водород, загрязненный побочными продуктами [1-3]. Применение амидоборанов  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Cs$ ) позволяет получать около двух эквивалентов незагрязненного водорода с большей скоростью и при умеренных температурах 60-200°C.

Распространенный способ получения амидоборанов заключается в механохимическом синтезе из гидрида металла и амминборана. При таком подходе результаты последующего анализа указывают на существенное загрязнение продуктов синтеза исходными реагентами. Более чистые продукты возможно получить, используя взаимодействие  $MH$  и  $BH_3NH_3$  в среде ТГФ. Температура, при которой регистрируется начало выделения водорода различается в литературных источниках в зависимости от скорости нагрева и чистоты используемых образцов  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-K$ ). Чтобы надежно выявить влияние природы щелочного металла в полном ряду амидоборанов  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Cs$ ) на протекание процессов элиминирования водорода, необходимо тщательно контролировать чистоту образцов и термические параметры системы.

Для характеристики исходных амидоборанов металлов и продуктов их разложения в нашей работе применялись методы РФА, ЯМР и ИК спектроскопии. Широко используемый метод ТГА применен ограниченно, так как не позволяет наблюдать выделение водорода в равновесных условиях и при строго контролируемой температуре в течение длительного времени. Термическая устойчивость амидоборанов металлов исследовалась при помощи автоматизированного статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром. Метод основан на измерении давления газа и его температуры в закрытой стеклянной камере известного объема. Метод позволяет определять количество газа в системе с точностью до 0.002 ммоль (4 мкг  $H_2$ ) и рассчитывать термодинамические и кинетические характеристики процессов с участием газовой фазы. Высокое разрешение метода по времени позволило наблюдать за скоротечными процессами элиминирования водорода из амидоборанов в условиях термостатирования (при ~85 °C; ~147 °C и ~213 °C). Наблюдения велись непрерывно в течение продолжительного срока (15 ч. каждое).

Ввиду высокой чувствительности соединений к влаге воздуха, синтез и характеристика проводились с использованием инертной атмосферы в перчаточном боксе или линии Шленка. Синтез амидоборанов щелочных металлов осуществлялся взаимодействием металла и амминборана в среде ТГФ при 0 °C для получения максимально чистых продуктов. При этом избыток металла легко отделяется от реакционной смеси как в случае растворимых  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Na$ ), так и малорастворимых  $MNH_2BH_3$  ( $M = K-Cs$ ) соединений. Результаты  $^{11}B$  MAS ЯМР-спектроскопии  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li$  -22.93 ppm;  $Na$  -22.58 ppm;  $K$  -20.12 ppm;  $Rb$  -18.74 ppm;  $Cs$  -14.36 ppm) согласуются с литературными значениями для известных  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-K$ ). Рентгено-фазовый анализ синтезированных  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-K$ ) согласуется с рассчитанными по методу Ритвельда из известных кристаллических структур амидоборанов щелочных металлов.

Методом масс-спектрометрии проводилось наблюдение термического разложения амидоборанов в интервале температур 50-350 °C и со скоростью нагрева образца 20 °C/мин. Температура начала регистрации выделения водорода увеличивалась в ряду  $Li \sim Na \ll K < Rb < Cs$ . Кроме  $H_2^+$  зафиксированы ионы  $BH_5^+$ ,  $BH_4^+$  и  $NH_3^+$ , сопровождавшие процесс элиминирования водорода.

Тензиметрическое исследование амидоборанов лития и натрия подтвердило известный

двухстадийный характер термического разложения. Первая стадия начинается при 60-70 °С и определяется быстрым выделением ~1 моль  $H_2$ . Вторая стадия заключается в медленном выделении еще ~1 моль  $H_2$  при температурах менее 220 °С. Согласно MAS ЯМР на ядрах  $^{11}B$ ,  $^7Li$  и  $^{23}Na$ , конечными продуктами термического разложения являются гидрид металла и h-BN.

В случае амидоборанов тяжелых щелочных металлов (K-Cs) методом ДСК/ТГА обнаружено протекание обратимого эндотермического процесса, который не сопровождается потерей массы. Температурно-зависимые РФА и MAS ЯМР на ядрах  $^{11}B$ ,  $^{87}Rb$ ,  $^{133}Cs$  указывают на изменение кристаллической структуры  $MNH_2BH_3$  ( $M = K-Cs$ ) при 50-70 °С. Тензиметрическое исследование при 83-86 °С показало наличие индукционного периода у реакции выделения водорода из  $MNH_2BH_3$  (K 25 мин; Rb 390 мин; Cs 300 мин). После прохождения индукционного периода, наблюдается быстрое элиминирование 1-1.5 моль  $H_2$  с видом кинетической кривой, характерной для автокаталитических или последовательных процессов. Дальнейшее высвобождение водорода протекает медленно и при повышенных температурах 200-220 °С. Согласно  $^{11}B$  MAS ЯМР конечным продуктом является h-BN.

Известно, что амидобораны щелочных металлов могут претерпевать изменения при хранении. «Старение» образцов при комнатной температуре в инертной атмосфере привело к изменениям в  $^{11}B$  MAS ЯМР спектре амидоборанов металлов. Тензиметрическое исследование «состаренных» в течение 1-2 месяцев образцов  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Rb$ ) показало уменьшение количества выделившегося водорода по сравнению с исходными образцами. Для «состаренного»  $CsNH_2BH_3$  методом тензиметрии зафиксировано отсутствие индукционного периода, реакция элиминирования ~1 моль  $H_2$  протекает при 70-80 °С.

Процесс термического разложения  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Rb$ ) протекает уже при комнатной температуре, что связано с термодинамической неустойчивостью соединений. По-видимому,  $CsNH_2BH_3$  более устойчив и не подвержен потере водорода при хранении в течение месяца. Термическая стабильность  $MNH_2BH_3$  ( $M = Li-Cs$ ) увеличивается вниз по группе, что выражается в увеличении температур и уменьшении скорости выделения водорода. Стоит отметить, что, несмотря на ряд достоинств, использование амидоборанов щелочных металлов в качестве источников водорода затруднено их нестабильностью при комнатной температуре. В дальнейшем планируется оценить возможность стабилизации амидоборанов металлов при обычных условиях путем сокристаллизации с боргидридами или получением комплексных биметаллических амидоборанов.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ магнито-резонансных методов исследования, рентгенодифракционных методов исследования, термогравиметрических и калориметрических методов исследования.

**Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00151.**

Публикации по гранту

[1] Бутлак А.В., Кондратьев Ю.В., Тимошкин А.Ю., Журнал Общей Химии, 2014, 84, 2039 (doi: 10.1134/S1070363214120184).

[2] Бутлак А.В., Кондратьев Ю.В., Мазур А.С., Тимошкин А.Ю., Журнал Общей Химии, 2015, 85, 1761 (doi: 10.1134/S1070363215110018).

[3] Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y., Thermochemica Acta, 2015, 622, 64 (10.1016/j.tca.2015.08.021).

## Гидрогенизационная переработка битуминозных песков и горючих сланцев

*Казаков М.О., Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: kazakov@catalysis.ru

В условиях истощения запасов легких нефтей и роста спроса на высококачественные моторные топлива все большее значение для мировой энергетики приобретают нетрадиционные источники углеводородного сырья, к числу которых относятся битуминозные пески и горючие сланцы. Суммарное содержание углеводородов в таких источниках в несколько раз превышает запасы традиционных нефтей и их освоение позволит существенно расширить сырьевую базу нефтеперерабатывающих предприятий. Гидрогенизационная переработка без предварительного разделения органической и минеральной частей является перспективным способом получения высококачественной синтетической нефти из битуминозных песков и горючих сланцев. В этом случае минеральная матрица исходного сырья может выступать в качестве катализатора для гидроконверсии органического вещества – битума или керогена. В работе представлены результаты изучения состава и физико-химических свойств образцов битуминозных песков и горючих сланцев, результаты исследования превращений органического вещества и минеральных матриц этих образцов в условиях гидрогенизационной переработки.

В рамках настоящего проекта были исследованы образцы битуминозных песков и горючих сланцев различных месторождений. Образцы битуминозных песков содержат 3 и 12 мас.% битума, который сильно отличается по содержанию серы. Для битуминозных песков характерно преобладание кремния в составе минеральной матрицы и при этом очень низкое содержание кальция и магния. При этом фазовый состав представлен в основном кварцем и небольшим количеством алюмосиликатов и пирита. Минеральные матрицы битуминозных песков характеризуется малой удельной поверхностью. Образцы горючих сланцев содержат от 13 до 40 мас.% органического вещества. Основными компонентами минеральной части образцов являются кремний, алюминий, кальций и магний. Также в значительном количестве содержатся железо и калий. Минеральные матрицы горючих сланцев обладают относительно развитой удельной поверхностью (18-43 м<sup>2</sup>/г). Фазовый состав представлен кварцем, кальцитом, алюмосиликатами и пиритом. Органическое вещество горючих сланцев представлено фрагментами, состоящими из алифатических углеводородов, ароматических, полиароматических, сопряженных соединений и карбоновых кислот и/или альдегидов и кетонов.

Изучено превращение исследуемых образцов в среде водорода (гидроконверсия) и азота (пиролиз). Показатели, достигаемые в ходе превращения битуминозного песка в условиях гидроконверсии и пиролиза, в сравнении с экстракцией битума толуолом приведены в табл. 1.

**Табл. 1.** Извлечение углеводородов из битуминозного песка

Показатель	Экстракция толуолом	Пиролиз	Гидроконверсия
	110°C	450°C	500°C
Извлечение орг. углерода, %	98	68	99
Фракц. состав, мас.%	твердый при 20°C		
н.к. – 180°C	-	0.1	0.4
180 – 360°C	-	5.3	10.0
360°C – к.к.	100	94.6	89.6
Содержание серы, мас.%	3.9	2.7	1.6

Показатели, достигаемые в ходе превращения горючих сланцев в условиях гидроконверсии и пиролиза, приведены в табл. 2.

**Табл. 2.** Превращение горючих сланцев

Показатель	Пиролиз	Гидроконверсия	Гидроконверсия с добавлением отр. сланца*
	450°C	450°C	450°C
Извлечение орг. углерода, %	45	91	90
Выход жидких углеводородов, мас. %	13	27	22
Содержание серы, мас. %	6.2	3.9	1.6
Содержание азота, мас. %	1.4	1.3	1.0

\*Отработанный сланец использовался в качестве катализатора

Показано, что водород активно участвует в превращении органического вещества битуминозных песков и горючих сланцев, что приводит к увеличению выхода и улучшению качества получаемых жидких углеводородов по сравнению с пиролизом в инертной среде. При термической переработке битумонасыщенных песчаников и горючих сланцев происходит разложение органического вещества с образованием активных углеводородных радикалов и оксигенатов. Водород при этом обеспечивает насыщение активных интермедиатов, за счет чего подавляются реакции конденсации и полимеризации, ведущие к образованию углеродных отложений. Минеральная матрица битумонасыщенных песчаников или горючих сланцев может вносить определенный вклад в эти реакции, а также промотировать вторичные реакции гидрирования, крекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00057.

Публикации по гранту

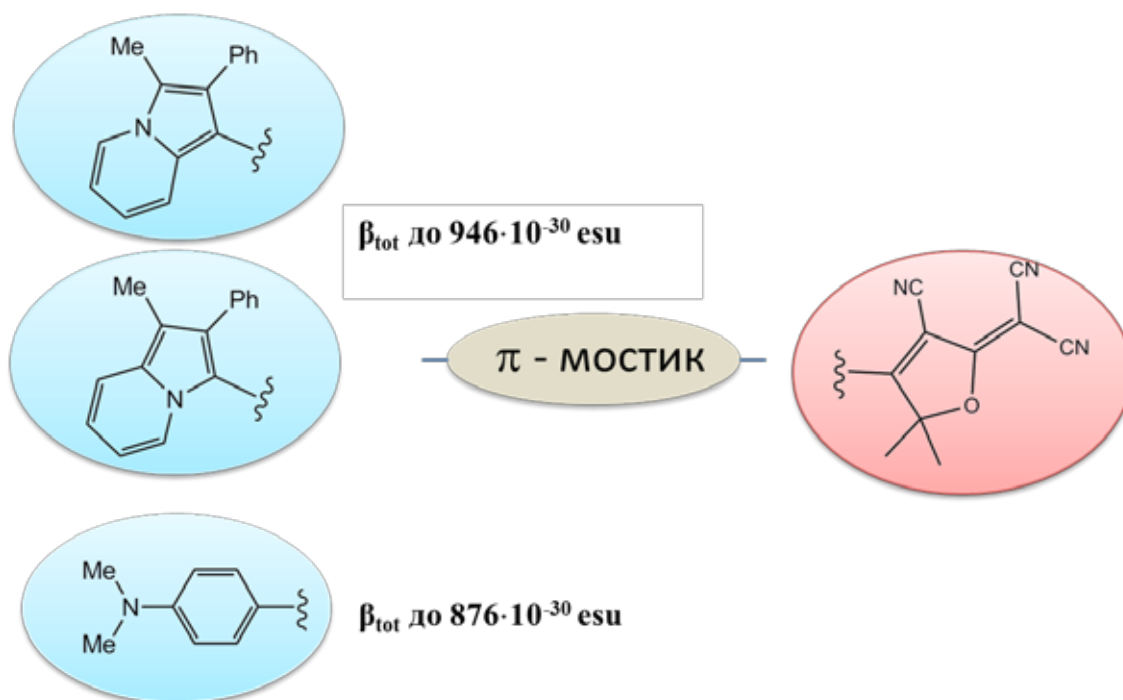
[1] Казаков М.О., Дик П.П., Климов О.В., Черепанова С.В., Чесалов Ю.А., Носков А.С., Журнал прикладной химии, 2016, 89, 247 (doi: 10.1134/S1070427216020154).

## Производные индолизинов как источники нового донорного фрагмента в нелинейно-оптических хромофорах: предсказание свойств, синтез и перспектива применения

*Калинин А.А., Левицкая А.И., Фоминых О.Д., Исламова Л.Н., Фазлеева Г.М., Балакина М.Ю.*

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8, kalinin@iopc.ru

Одним из перспективных направлений исследований в современном мире является получение материалов, проявляющих высокий нелинейно-оптический (НЛО) и электрооптический отклик и применимых при создании устройств для хранения и высокоскоростной обработки информации. Получение таких материалов требует комплексного подхода, включающего в себя дизайн и прогнозирование методами квантовой химии НЛО свойств хромофоров – носителей эффекта на молекулярном уровне, разработку методов их синтеза и исследование оптических свойств, а также создание полимерных материалов с участием этих хромофоров и изучение свойств таких материалов.



**Рис. 1.** Сравнение НЛО свойств хромофоров с индолизиновыми и диметиланилиновым донорами.

Нами предложен новый класс нелинейных оптических хромофоров с индолизиновыми донорными фрагментами. Для оценки эффективности 1-метил-2-фенилиндолизин-3-ильной (МФИ-3) или 3-метил-2-фенилиндолизин-1-ильной (МФИ-1) донорных групп рассчитаны пи-заряды (пи-заселенности) на атомах углерода в рамках приближения NBO и сопоставлены с зарядами в традиционно используемых донорных фрагментах - диалкил- и диарил-анилиновом, -аминопиррольном, -аминотиофеновом, юлолидиновом. Дипольный момент и значения первой гиперполяризуемости аналогов хромофоров FTC, CLD и OLD (высокоэффективных литературных хромофоров), содержащих МФИ-3 или МФИ-1 донор вместо диэтиламинофенильного, 3-циано-2-дицианометилен-5,5-диметил-1,5-дигидрофуран-4-ильный (TCF) акцептор, и 2,5-дивинилтиофеновый, октатетраеновый и 2,2'-дивинилбифтиофеновый  $\pi$ -электронный мостик, рассчитаны методом DFT с использованием функционалов плотности B3LYP и M06-2X. Установлена взаимосвязь «структура-свойство» и показана перспективность применения обоих МФИ доноров в составе НЛО хромофоров [1].



В докладе обсуждаются различные подходы к синтезу некоторых представителей нового типа НЛО хромофоров с индолизиновыми донорными фрагментами и их спектральные особенности.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №16-13-10215.

Публикации по гранту

[1] Levitskaya A.I., Kalinin A.A., Fominykh O.D., Vasilyev I.V., Balakina M.Yu., Comput. Theor. Chem., 2016, 1094, 17 (doi.org/10.1016/j.comptc.2016.08.021).

## Управляемая сборка металлоорганических каркасов на основе порфирина цинка на поверхности тонких слоев оксида графена

Звягина А.И.,<sup>а</sup> Гришанов Д.А.,<sup>б</sup> Енакиева Ю.Ю.,<sup>а</sup> Ермакова Е.В.,<sup>а</sup> Чернышев В.В.,<sup>а</sup> Иванова О.С.,<sup>б</sup>  
Арсланов В.В.,<sup>а</sup> *Калинина М.А.*<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ИФХЭ им. А.Н Фрумкина РАН, Москва, Россия, kalinina@phycbe.ac.ru

<sup>б</sup>ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Разработка методов сборки металлоорганических каркасов (МОК) на поверхности твердых подложек-носителей представляет собой одну из самых динамично развивающихся областей химии наноразмерных систем, объединяющую в себе подходы супрамолекулярной химии и физикохимии поверхности. Актуальность получения гибридных планарных систем такого типа связана в первую очередь с возможностью интеграции МОК как функциональных материалов, обладающих рядом уникальных свойств, с различными регистрирующими и преобразующими устройствами. Гибридные покрытия на основе порфиринов металлов занимают важное место в ряду подобных систем в связи с их потенциальным применением как селективных химически активных пористых структур в газовых анализаторах, химических сенсорах, фотоактивных материалах и фотокатализаторах и т.д. Интеркаляты порфириновых МОК с графеном и его производными потенциально позволяют сочетать фотокаталитическую активность порфиринов с проводящими и/или изолирующими свойствами графеновых частиц. До настоящего времени такие интеркаляты получали исключительно в объеме растворов в виде порошковых материалов.

В данной работе впервые предложен метод создания гибридной структуры МОК/оксид графена (ОГ) на межфазной границе и продемонстрирована сборка МОК карбоксилзамещенного тетрафенилпорфирина цинка (Zn-TCPP) с помощью кластеров ацетата цинка на поверхности различных твердых носителей (кварца, золота, слюды, кремния), модифицированных ультратонкими слоями оксида графена (ОГ). Для создания ультратонких пленок ОГ на поверхности твердых подложек была разработана специальная методика переноса адсорбционного слоя ОГ с межфазной границы его коллоидного раствора и гексана, которая позволяет получать подложки с высокой степенью заполнения частицами ОГ (выше 50%) и предотвращать их наслаивание и агрегацию. Сборку МОК на подложках, модифицированных ОГ, осуществляли методом послойной жидкостной эпитаксии с помощью последовательного осаждения из индивидуальных растворов компонентов МОК. Изменение оптических свойств формирующихся систем регистрировали с помощью флуоресцентной и UV-vis спектроскопии на каждой стадии сборки. Сформированные структуры различной толщины были изучены с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты показали, что формирование поверхностных МОК зависит от последовательности стадий эпитаксиальной сборки. Состав иницирующего слоя, непосредственно контактирующий с пленкой ОГ, прямо влияет на морфологию МОК, а также направление его роста от поверхности.

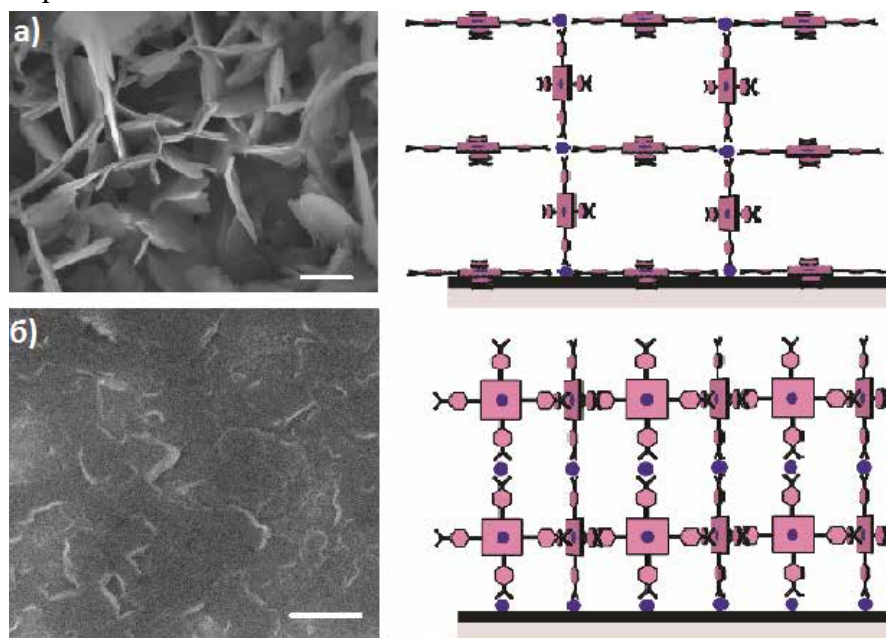
Эта зависимость обусловлена различием в строении первого иницирующего эпитаксиального слоя структуры, состоящего из порфириновых лигандов, и их ориентацией относительно поверхности. В том случае, если осаждение такого слоя осуществляется непосредственно на поверхность ОГ, плоскость порфиринового кольца ориентирована параллельно поверхности, при этом число занятых адсорбционных центров невелико вследствие неоднородности ОГ. На таком иницирующем слое последующая сборка протекает в направлении 001, что соответствует морфологии пластинчатой структуры с вертикально ориентированными элементами (рис. 1 а).

Для случая сборки МОК на ОГ, покрытых кластерами ацетата цинка, наблюдалась иная картина. По данным электронной спектроскопии, количество молекул порфирина в слое, формирующемся на такой поверхности, в 10 раз превышает число молекул лиганда в слое, адсорбированном непосредственно на поверхности ОГ. Увеличение концентрации лиганда приводит к высокой плотности упаковки молекул порфирина в иницирующем слое. Макроциклические фрагменты в

нем ориентированы вертикально относительно поверхности за счет координации периферийных карбоксильных групп с металлокластерами, адсорбированными на ОГ. Такая конфигурация иницирующего слоя, в свою очередь, определяет рост структуры в направлениях 100 и 102, что отвечает морфологии планарной структуры из горизонтально наслаивающихся пластин (рис. 1б). Таким образом, предложенный метод не только позволил впервые осуществить направленный супрамолекулярный синтез МОК порфиринов на поверхности твердых подложек, модифицированных оксидом графена, но продемонстрировал возможность управления строением образующихся систем.

Еще одна важная особенность разработанного метода состоит в том, что, в отличие от известных методов сольвотермального синтеза и послойной сборки сходных МОК на поверхностях самоорганизованных монослоев, он позволяет осуществлять эпитаксиальную сборку планарной гибридной системы при нормальных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении).

Результаты, полученные на данном этапе выполнения Проекта, являются надежной основой для последующей разработки слоистых планарных гибридных наноразмерных элементов нового типа для фотоэлектроники и высокоселективного катализа.



**Рис. 1.** СЭМ-микрофотографии МОК Zn-ТСРР на поверхности пленок оксида графена. (а) Морфология МОК/ОГ состава  $\text{ОГ}/\text{Zn-ТСРР}/\text{Zn}_2^{4+}/(\text{Zn-ТСРР}/\text{Zn}_2^{4+})_6$ . (б) Морфология МОК/ОГ состава  $\text{ОГ}/\text{Zn}_2^{4+}/\text{Zn-ТСРР}/(\text{Zn-ТСРР}/\text{Zn}_2^{4+})_{18}$ . Шкала 200 нм. Строение полученных систем изображено схематически.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10512)

## Высокостабильный электрохимический сенсор на основе гексацианоферратов железа и никеля

*Карпова Е.В., Карякин А.А.*

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр.3, г. Москва, 119991; эл. почта: karpowa.ew@gmail.com*

Пероксид водорода рассматривается современной медициной и биологией как важнейший метаболит, который выступает в роли маркера окислительного стресса и воспалительных процессов в организме. Метод амперометрического определения  $H_2O_2$  с помощью электродов, электрохимически модифицированных пленками берлинской лазури (БЛ), обладает наилучшими аналитическими характеристиками среди прочих известных. Тем не менее, трудоемкость стадий нанесения пленок электрохимическими методами делают предпочтительным использование химических методов, перспективных для массового производства сенсоров в связи с простотой, дешевизной и воспроизводимостью изготовления. Метод межфазного синтеза, единственный среди методов химической модификации, позволяет получить электрокаталитические покрытия, лишь немногим уступающие по аналитическим характеристикам синтезированным электрохимически.

С точки зрения возможности применения в электроанализе БЛ обладает одним, но существенным недостатком – низкой операционной стабильностью. В качестве стабилизирующего покрытия может быть использовано более стабильное механически и химически соединение, изоструктурное БЛ, но не обладающее электроактивностью по отношению к  $H_2O_2$  – гексацианоферрат никеля (NiГЦФ).

В нашей научной группе были разработаны сенсоры, состоящие из двух бислоев послойно осажденных методом межфазного синтеза БЛ и NiГЦФ, нанесенных на графитовый рабочий электрод планарной трехэлектродной структуры. Таким образом, стабильность сенсорного покрытия была существенно повышена, однако чувствительность определения пероксида водорода и воспроизводимость синтеза снизились.

В настоящей работе был получен высокоэффективный электрохимический сенсор для определения пероксида водорода на основе одного бислоя, состоящего из каталитического покрытия БЛ и стабилизирующего покрытия NiГЦФ, нанесенных послойно методом межфазного синтеза. Данный сенсор показывает высокую операционную стабильность: в режиме непрерывного мониторинга 1 мМ  $H_2O_2$  первоначальный отклик сохраняется в течение около 50 минут (ранее полученный сенсор – около одного часа). Чувствительность анализа ( $0,50 \pm 0,04 \text{ А} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ) в режиме постоянного перемешивания в результате стабилизации электрокаталитического покрытия лишь немного понижается в сравнении с немодифицированной БЛ.

Электрокаталитические свойства полученных пленок были изучены гидродинамическим методом. Рассчитанные значения электрохимических констант представлены в таблице.

Сенсор	Электрохимическая константа, см/с
Платиновый электрод	$4 \cdot 10^{-6}$
Электрод на основе БЛ	$1 \cdot 10^{-2}$
Электрод на основе БЛ, стабилизированной NiГЦФ	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$

Из приведенных данных видно, что электрохимическая константа скорости гетерогенной реакции для полученных сенсорных покрытий только в 2 раза уменьшилась в сравнении с немодифицированным покрытием БЛ, что свидетельствует о высокой каталитической активности покрытий, полученных путем послойного осаждения гексацианоферратов железа и никеля методом межфазного синтеза.

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

## Идентификация и определение гуминовых веществ в водных растворах и сухих смесях методами ИК-спектроскопии

*Карпухина Е.А., Волков Д.С., Проскурнин М.А., Перминова И.В.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр.;эл. почта: karpukhina.evgeniya@gmail.com

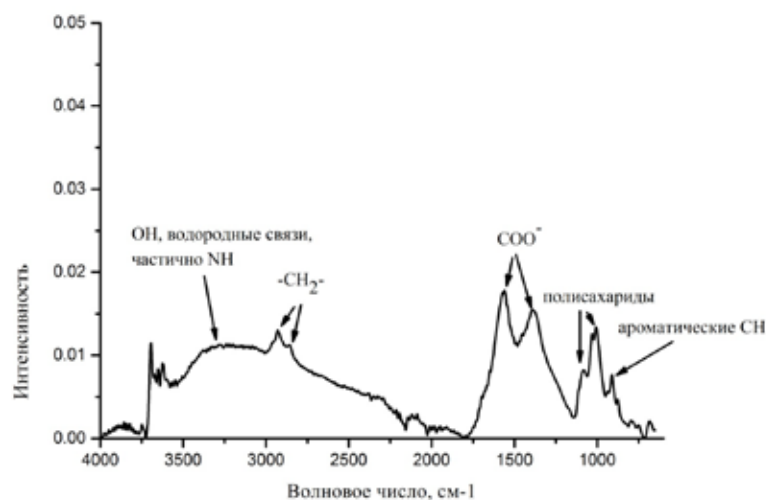
Гуминовые вещества (ГВ) являются основной органической составляющей почв, торфов, углей и природных вод. Они представляют собой сложную смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения с различной молекулярной массой. ГВ нашли широкое применение во многих отраслях промышленности и в сельском хозяйстве. Их используют как стимуляторы роста растений и животных, в качестве буровых растворов в нефтедобывающей промышленности. Используя свойства ГВ образовывать комплексы с металлами и органическими веществами (пестицидами, ПАУ), их применяют в качестве детоксикантов окружающей среды. Также ГВ служат источниками разнообразных биологически активных веществ в медицине и косметологии. Однако существует проблема стандартизации препаратов ГВ, поскольку свойства конечного продукта зависят от источника ГВ и особенностей технологического процесса.

Для характеристики функционального состава ГВ достаточно широко используют ИК-спектроскопию. Тем не менее, существующие методики (таблетирование с KBr, растворение в вазелиновом масле, использование пленок и др.) имеют ряд недостатков, связанных с трудоемкой пробоподготовкой, а также с искажением и низкой воспроизводимостью спектров. К тому же практически нет работ по количественному определению ГВ как в водных растворах, так и в сухих смесях.

Целью исследования было отнесение характеристических полос ГВ разных типов и разработка условий их определения в водных растворах и сухих смесях с минимальной пробоподготовкой.

Исследованы распространенные коммерческие препараты ГВ марок «Aldrich» (США), «Powhumus» (Германия), «Сила жизни» (Россия), а также серия образцов ГВ, выделенных из угля, торфа и почв. Измерения проводили на приборах Agilent Cary 630 с приставками DialPath (растворы, на пропускание, длина оптического пути 50 мкм) и НПВО (алмазный кристалл) и Agilent Cary 660 (НПВО-приставка с ZnSe кристаллом). Для коммерческих препаратов получены НПВО-ИК-спектры сухих образцов в области 4000–650 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>.

Все исследованные образцы имеют близкий качественный, но различный количественный функционально-групповой состав. У всех препаратов в области 3600–3000 см<sup>-1</sup> проявляются колебания ОН групп, водородные связи. Полосы при 2925 и 2855 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям алифатических СН<sub>2</sub>-групп. Для всех ГВ пики при 1570–1560 и 1380–1390 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям карбоксилат-иона, являются самыми интенсивными. В области 1110–1120 см<sup>-1</sup> проявляются колебания спиртов [1]. Пики при 1100–1005 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии полисахаридных участков в молекулах ГВ, причем у препарата «Aldrich» данные колебания имеют большую интенсивность по сравнению с препаратами «Powhumus» и «Сила жизни», что говорит о большем содержании полисахаридных остатков. Также для препарата «Aldrich» наблюдается большая интенсивность полосы при 910 см<sup>-1</sup>, что соответствует колебаниям ароматических СН-связей (Рис. 1). Колебания при 3700–3600 см<sup>-1</sup>, по всей вероятности, соответствуют колебаниям свободных ОН-групп фенолов и проявляются только у препарата марки «Aldrich». В области 1500–850 см<sup>-1</sup> пики препарата «Сила жизни» имеют слабовыраженный характер. Предположительно, это связано с наличием неорганической составляющей препарата, интенсивно поглощающей в этой области.



**Рис. 1.** НПВО-ИК-спектр препарата марки Aldrich и идентификация его основных полос.

Для некоммерческих образцов получены НПВО-ИК спектры. По сравнению с почвенными и торфяными ГВ у угольных наиболее интенсивно проявляются полосы ароматических групп, а полосы, соответствующие полисахаридам, менее интенсивны. У почвенных образцов наиболее выражены линии, соответствующие полисахаридным участкам.

Для разработки условий количественного определения для водных растворов коммерческих препаратов ГВ 2–200 г/л получены спектры пропускания, построены градуировочные зависимости, линейные во всем исследуемом диапазоне, и рассчитаны пределы обнаружения для всех характеристических полос, которые составили 1 г/л для полос 1015, 1040, 1115 и 1388  $\text{см}^{-1}$ , 6 г/л для 1570  $\text{см}^{-1}$  и 15 г/л для полос 2854, 2924 и 3692  $\text{см}^{-1}$ .

Проверка правильности осуществлялась методом «введено-найдено». Для этого приготовлены контрольные растворы каждого препарата ГВ с его содержанием 50, 100 и 150 г/л. Определяли содержание ГВ в контрольных растворах как по градуировочной зависимости, построенной из того же препарата, так и по зависимостям, построенным по другим ГВ. Найдено, что наилучшие по чувствительности и правильности результаты достигаются при использовании градуировочных растворов, приготовленных из исследуемого препарата. При определении ГВ по градуировочным зависимостям, построенным по другим препаратам ГВ, наилучшие результаты достигаются для полос 2924, 2852, 1560–1570 и 1380–1390  $\text{см}^{-1}$  [2].

При работе с твердыми образцами необходимо учитывать то, что на интенсивность линий НПВО-ИК-спектра влияют степень дисперсности образца и контакт между кристаллом НПВО и образцом, поэтому необходимо введение внутреннего стандарта. В качестве последнего выбран  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , имеющий лишь одну полосу поглощения при 2115  $\text{см}^{-1}$ , не совпадающую с характеристическими полосами ГВ. Готовили сухие смеси 4–40 масс.% «Aldrich» с постоянной концентрацией  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  40%, в качестве модельной инертной матрицы-разбавителя использован  $\text{CaF}_2$ . Зависимости относительной интенсивности полос 3690, 3620, 3330, 2922, 1560, 1380 и 1083  $\text{см}^{-1}$  от содержания ГВ в смеси сохраняют линейность от 4 до 35%.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-14-00167.

Публикации по гранту

[1] Карпухина Е.А., Волков Д.С., Проскурнин М.А., Перминова И.В., Тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 27–29 апр., Изд-во Урал.ун-та, 2016, 134.

[2] Karpukhina E.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A., Perminova I.V., Anal. Methods, 2017, в печати.

## Новые электрохимические тест-системы многоразового использования на основе высокоэффективных биосенсоров для неинвазивной медицинской диагностики

Андреев Е.А., Вохмянина Д.В., Зарянов Н.В., Карпова Е.В., Комкова М.А., Никитина В.Н.,  
*Карякина Е.Е., Карякин А.А.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991; эл. почта: aak@analyt.chem.msu.ru

Неинвазивная диагностика является наиболее перспективной областью клинической диагностики, поскольку она не допускает повреждение ни стенок кровеносных сосудов, ни целостности кожных покровов. Неприменимость физических методов для этой цели диктует необходимость использования химического анализа.

Концентрация метаболитов в экскреторных жидкостях обычно ниже, чем в крови. Поэтому используется разработанный нами наилучший электрокатализатор восстановления пероксида водорода на основе берлинской лазури. Электрокатализатор способен существенно улучшить аналитические характеристики биосенсоров, поскольку и по чувствительности, и по селективности превосходит обычно используемую платину на **три порядка**.

Фундаментальные исследования электронтранспортных характеристик электрокатализатора позволили, в частности, предложить способ оценки сплошности электроактивных неорганических покрытий по спектрам электрохимического импеданса без применения средств микроскопии [2]. Были продолжены фундаментальные исследования по созданию гибридных покрытий, обладающих наивысшими операционной стабильностью и каталитической активностью. Электрокатализатор исследован методами электрохимической микроскопии [3].

Разработка неферментативных устройств обусловлена поиском замены нестабильных биомолекул. Проведено усовершенствование разработанного нами ранее трансдьюсера афинных взаимодействий нового поколения путем импринтинга гидроксикислот в боронат-замещенный полианилин [4]. Импринтинг позволяет направленно изменять аналитические характеристики синтетического рецептора. Так и чувствительность, и селективность по отношению к определенным веществам могут быть изменены в 10 раз. Кроме того, синтетический рецептор оказался пригодным для детекции микроорганизмов [5].

Анализ неинвазивно собираемого конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ), диктует необходимость сопряжения биосенсора с устройствами концентрирования. Была разработана электроаналитическая установка, позволяющая сдвинуть диапазон действия лактатного биосенсора в сторону меньших концентраций на два порядка. Установка успешно применена для анализа КВВ [1].

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

Публикации по гранту

[1] Karyakina E.E., Lukhnovich A.V., Yashina E.I., Statkus M.A., Tsinin G.I., Karyakin A.A., *Electroanalysis*, 2016, (doi: 10.1002/elan.201600232).

[2] Komkova M.A., Karpova E.V., Sukhorukov G.A., Sadovnikov A.A., Karyakin A.A. *Electrochimica Acta*, 2016, в печати.

[3] Komkova M.A., Maljusch A., Sliozberg K., Schuhmann W., Karyakin A.A., *Rus. J. Electrochem.*, 2016, в печати.

[4] Никитина В.Н., Зарянов Н.В., Карякина Е.Е., Карякин А.А. *Электрохимия*, 2016, в печати.

[5] Андреев Е.А., Комкова М.А., Крупенин В.А., Преснов Д.Е., Карякин А.А. *Электрохимия*, 2016, в печати.

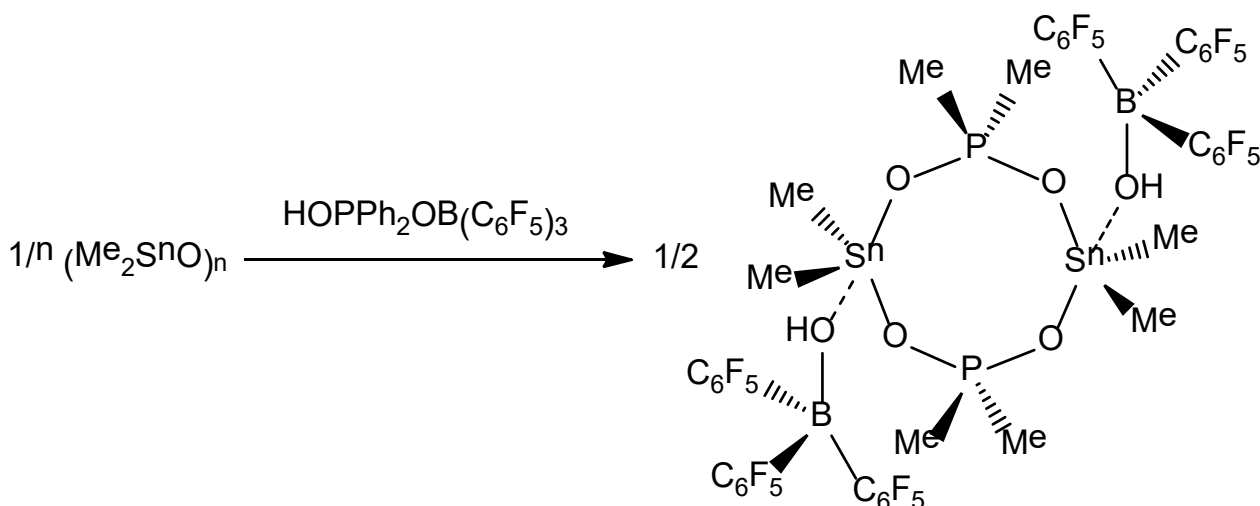
## Квантово-химическое исследование донорно-акцепторных взаимодействий в комплексах на основе арильных производных элементов 15 группы

*Кетков С.Ю., Рычагова Е.А., Макаров С.Г., Маркин Г.В., Жигулин Ю.Г., Пашанова К.И.*

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина 49,  
г. Нижний Новгород, 603137; эл. почта: sketkov@iomc.ras.ru

Донорно-акцепторные взаимодействия с участием металлокомплексов играют огромную роль в катализе и формировании супрамолекулярных металл-содержащих систем. Их исследования позволяют понять механизмы каталитических реакций и процессов самоорганизации молекулярных фрагментов. Часто такие взаимодействия приводят к стабилизации или, наоборот, дестабилизации участвующих в них частиц, а также к существенному изменению их строения и свойств.

В данном проекте в рамках теории функционала плотности был исследован обширный ряд электронодонорных систем на основе арильных производных фосфора, мышьяка и сурьмы, а также их комплексов с бор- и теллур-содержащими акцепторами. Используя сравнительный анализ молекулярных орбиталей, NBO, топологии электронной плотности, распределения зарядов и компонентов энергии взаимодействия между донором и акцептором, выявлены разнообразные закономерности влияния состава исследуемых систем на их электронное строение и свойства.



**Схема 1.** Образование циклической супрамолекулярной структуры в реакции комплекса  $\text{NOPPh}_2\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  с полимерным диметилоловооксидом.

В частности, орбитальный анализ предсказывает уменьшение устойчивости и увеличение склонности к ассоциации молекул  $\text{Ph}_3\text{EO}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) с ростом порядкового номера элемента 15 группы, что подтверждается экспериментально и играет ключевую роль при образовании димерных и полимерных форм на основе арилоксидных производных сурьмы [1]. Напротив, стабильность комплексов этих оснований Льюиса с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в этом ряду возрастает. При замене акцептора на бороксин  $[(\text{OBR})_3]$  ( $\text{R} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) в комплексе сурьмы деформационная электронная плотность на связи O-B увеличивается, но энергия диссоциации уменьшается, что обусловлено возрастанием энергии реорганизации бороксинового фрагмента по сравнению с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  [2]. С помощью NBO-анализа выявлены основные составляющие донорно-акцепторных взаимодействий в комплексах. Обнаружено немонотонное изменение энергетических компонентов связывания фрагментов в катионах  $[\text{Ph}_3\text{ETeMes}]^+$  при общем понижении энергии связи E-Te в группе [3].



Зарегистрировано резкое (более, чем на 10 единиц) понижение рН растворов слабой кислоты  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  при образовании комплекса с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , который по кислотности становится сравним с  $\text{HCl}$  [4]. Координация борорганической молекулы существенно изменяет реакционную способность такой системы и позволяет с ее помощью получать супрамолекулярные циклические структуры из полимерных оксидов олова (Схема 1) [4].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-03-00832.

Публикации по гранту

[1] Kather R., Svoboda T., Wehrhahn M., Rychagova E., Lork E., Dostál L., Ketkov S., Beckmann J., Chem. Commun., 2015, 51, 5932. (doi: 10.1039/c5cc00738k).

[2] Dostál L., Jambor R., Růžička A., Jirásko R., Lyčka A., Beckmann J., Ketkov S., Inorg. Chem., 2015, 54, 6010 (doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00893).

[3] Do T.G., Hupf E., Nordheider A., Lork E., Slawin A. M. Z., Makarov S.G., Ketkov S.Yu., Mebs S., Woollins J.D., Beckmann J., Organometallics, 2015, 34, 5341-5360 (doi:10.1021/acs.organomet.5b00813).

[4] Kather R., Rychagova E., Camacho P.S., Ashbrook S.E., Woollins J.D., Robben L., Lork E., Ketkov S., Beckmann J., Chem. Commun., 2016, in press (doi: 10.1039/c6cc06102h).

## Рациональный дизайн и синтез новых сопряженных полимеров и разработка на их основе высокоэффективных органических и гибридных солнечных фотоэлементов

*Кештов М.Л., Куклин С.А., Годовский Д.Ю., Осипов С.Н., Масоуд С.М., Николаев А.Ю., Радычев Н.А., Остапов И.Е., Гамов А.Л.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: keshtov@ineos.ac.ru

Эффективность полимерных солнечных фотоэлементов (ПСФ) в настоящее время составляет порядка 10%. Однако, полагают, что для коммерциализации эффективность ПСФ должна быть порядка 15%. Рациональный дизайн “идеальных” полимеров является наиболее эффективным путем для получения высокоэффективных ПСФ. Полимеры с “идеальными” фотовольтаическими свойствами должны обладать 1) узкой шириной запрещенной зоны ( $E_g \sim 1.4-1.6$  эВ) с широким спектром поглощения для получения высокого тока короткого замыкания; 2) низко лежащим значением ВЗМО ( $\sim -5.4$  эВ) для получения высокого напряжения холостого хода; 3) низко лежащим значением НСМО ( $\sim -3.9$  эВ) для обеспечения эффективной диссоциации экситонов 4) копланарной структурой с хорошими кристаллическими свойствами и растворимостью для увеличения мобильности зарядов. Однако разработка “идеальных” полимеров с узкой шириной запрещенной зоны и соответствующими расположениями ВЗМО и НСМО уровней остается все еще серьезной проблемой для разработки высокоэффективных ПСФ. В связи с вышеизложенным нами предложен подход по разработке узкозонных полимеров на основе концепции “слабый донор-сильный акцептор” со строгим чередованием слабо-донорных и сильно-акцепторных структур в полимерной цепи, который позволит получить полимерные материалы близкие к “идеальным” для чего в рамках настоящего проекта синтезированы новые конденсированные мономеры “слабо-донорного” типа и хиноксалинтиадиазолсодержащие планарные мономеры “сильно-акцепторных” структур. На их основе методом подбора типа структур, состава и последовательности чередования разработаны новые сопряженные полимеры. Все они достаточно высокомолекулярные ( $M_n$  и  $M_w/M_n$  варьируются в пределах 8.3-28 кг/моль и 1.54-2.99 соответственно) и растворяются в хлорированных растворителях, что позволило получить центрифугированием прочные пленки для фотовольтаических применений. Полимеры обладают достаточно высокой термостабильностью (349-429°C), что позволяет использовать их для фотовольтаических применений. Полимеры обнаруживают широкое поглощение вплоть до ближней инфракрасной области (300-1200 нм). Значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ) варьируются в пределах 0.87–1.14 эВ из которых можно заключить, что  $E_g^{opt}$  сильно зависит от электроноакцепторной способности полимерной цепи, а различные комбинации донорных и акцепторных хромофоров позволят эффективно настраивать оптические свойства полимеров ВЗМО и НСМО и  $E_g^{ex}$  сополимеров PIV–PIX, найденные из циклических кривых, варьируются в пределах (-5.46) – (-5.29); (-3.88) – (-4.07) и 1.26-1.52 эВ соответственно. ВЗМО для PIV(-5.33), PVI(5.40) и PVIII(5.46 эВ) находятся в хорошем соответствии с идеальным ВЗМО, что позволит обеспечить хорошую устойчивость на воздухе и высокое  $V_{xx}$ . Низкое расположение ВЗМО необходимое для достижения более высокого  $V_{xx}$  делает этих сополимеров перспективными кандидатами для ПСФ. НСМО уровни энергии для PV, PVI, PVII, PVIII и PIX равны -3.95, -3.90, -3.95, -3.94 и -3.88 эВ, которые смещены на 0.25, 0.3, 0.25, 0.26 и 0.32 эВ, соответственно, относительно PC60BM (НСМО  $\sim -4.2$  эВ). Эти смещения очень близки к значению 0,30 эВ, которое, принято в качестве минимальной движущей силой для эффективного разделения экситонов. На основе нанокомпозигов PIV–PIX :PC<sub>60</sub>BM разработаны ПСФ и исследованы их вольтамперные характеристики. Эффективность ПСФ на основе PIV–PIX варьируется в пределах 2.08-4.80%, соответственно. КПД устройств на основе PVI и PIX обнаруживают более высокие значения 4.80 и 4.12%. Видимо, это связано с оптимальными  $E_g^{ex}$  (1.50 и 1.41) эВ, обеспечивающими высокие значения  $J_{kz}$  (9.84 и 9.81 мА/см<sup>2</sup>), низколежащими уровнями ВЗМО(-5.40, -5.29 эВ) и НСМО(-3.90, -3.88 эВ), обеспечивающими высокие значения  $V_{xx}$ ,

(0.92, 0.91 В) и эффективной диссоциации экситонов соответственно. Для улучшения морфологии и эффективности ПСФ мы применили метод добавки растворителя в активный слой(1,8-дийодоктан) Эффективность ПСФ на основе PIV и PV увеличивается до 5,41% ( $J_{\text{кз}} = 13,46 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{xx}} = 0,60 \text{ В}$  и  $\Phi 3 = 0,67$ ) и 3,20% ( $J_{\text{кз}} = 8,89 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{xx}} = 0,58 \text{ В}$  и  $\Phi 3 = 0,62$ ), соответственно при добавке растворителя (1,8-дийодоктан). Увеличение эффективности связано с ростом  $J_{\text{кз}}$  и  $\Phi 3$  с небольшим снижением  $V_{\text{xx}}$ . Увеличение  $J_{\text{кз}}$  и  $\Phi 3$  происходит в основном благодаря высокой температуры кипения ДИО и способности сольватировать PC60BM, что значительно влияет на морфологию и облегчает транспорт заряда. Для повышения эффективности ПСФ использовали также метод отжига. Эффективность PVI-PIХ значительно увеличилась с 4,80% до 7,14%, с 3.05 до 4.96, с 3.64% до 6,51%, с 4.12 до 7.01% соответственно благодаря росту соответствующих значений  $J_{\text{кз}}$  и  $\Phi 3$ . Полученные результаты показывают перспективность предложенной концепции “слабый донор – сильный акцептор” для дизайна узкозонных сопряженных полимеров близких к “идеальным” и может быть использована для разработки высокоэффективных полимерных солнечных фотоэлементов.

## Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14–13–01444

Публикации по гранту

- [1] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, S. N. Osipov, M. A. Topchii, I. O. Konstantinov, A. L. Gamov, and A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2015, Vol. 460, Part 2, pp. 50
- [2] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, V. S. Kochurov, N. A. Radychev, Zhiyuan Xie, A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2015, Vol. 464, Part 2, pp. 231
- [3] M. L. Keshtov, S. N. Osipov, M. A. Topchii, M. A. Zotova, I. O. Konstantinov, M. M. Krayushkin, S. A. Kuklin, and Academician A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2015, Vol. 463, No. 6, pp. 669
- [4] M.L. Keshtov, S.A. Kuklin, F.C. Chen, A.R. Khokhlov, A.S. Peregudov, S.A. Siddiqui, G.D., Sharma, *Organic Electronics*, 2015, 24,137
- [5] M. L. Keshtov, D. Yu. Godovsky, A. R. Khokhlov, T. Mizobe, H.Fujita, E. Goto, J. Hiyoshi, S. Nakamura, S. Kawauchi, T. Higashihara, T. Michinobu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2015, 53, 1067
- [6] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, D. Yu. Godovskii, I. O. Konstantinov, M. M. Krayushkin, A. S. Peregudov, and Academician A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2016, Vol. 467, Part 1, pp. 94
- [7] M. L. Keshtov, I. O. Konstantinov, M. M. Krayushkin, S. A. Kuklin, S. M. Masoud, S. N. Osipov, and A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2016, Vol. 468, Part 2, pp. 202
- [8] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, M. I. Buzin, D. Yu. Godovsky, and A. R. Khokhlov, *Doklady Chemistry*, 2016, Vol. 469, Part 1, pp. 106
- [9] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, N. A. Radychev, A. Y. Nikolaev, I. E. Ostapov, M. M. Krayushkin, I. O. Konstantinov, E. N. Koukaras, A. Sharma and G. D. Sharma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 8389
- [10] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, N. A. Radychev, A. Yu. Nikolaev, E. N. Koukaras, A. Sharma and G. D. Sharma, *RSC Adv.*, 2016, 6, 14893-14908, DOI: 10.1039/C5RA24364E
- [11] M. L. Keshtov, A. R. Khokhlov, S. A. Kuklin, I. E. Ostapov, A. Yu. Nikolaev, I. O. Konstantinov, Abhishek Sharma, E. N. Koukaras and Ganesh D. Sharma, *Polymer Chemistry*, 2016, DOI: 10.1039/c6py01173j
- [12] M.L. Keshtov, S.A. Kuklin, I.O. Konstantinov, I.E. Ostapov, M.A. Topchii, A.R. Khokhlov, E.N. Koukaras, G. D. Sharma, *Organic Electronics*, 2016 doi.10.1016/j.orgel.2016.07.016
- [13] M.L. Keshtov, S.A. Kuklin, N. A. Radychev, I. E. Ostapov, A. Yu. Nikolaev, I. O. Konstantinov, M. M. Krayushkin, E. N. Koukaras, A. Sharma and G. D. Sharma, *RSC Adv.*, 2016, DOI: 10.1039/c6ra14537j
- [14] М. Л. Кештов, Д. Ю. Годовский, С. А. Куклин, Leeyih Wang (Л. Ванг), И. О. Константинов, М. М. Краюшкин, А. Р. Хохлов, *ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК*, 2016, том 470, № 4, с. 411

## Синтез, особенности кристаллического строения и люминесцентные свойства изомерных комплексов $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)]$ ( $Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$ )

Кираев С.Р.<sup>1</sup>, Николаевский С.А.<sup>1</sup>, Ананьев И.В.<sup>2</sup>, Вараксина Е.А.<sup>2,3,4</sup>, Тайдаков И.В.<sup>2,4</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991; эл. почта: skiraev@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991

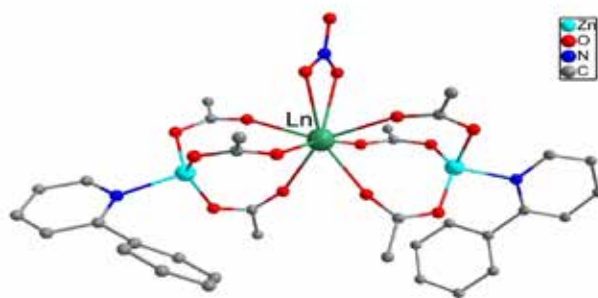
<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, г. Москва, 119991

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Московская область, г. Долгопрудный, 141701

Гетерометаллические комплексы лантанидов с ионами диамагнитных металлов, таких как медь(I), цинк(II), кадмий(II) и др. привлекают интерес исследователей, поскольку сочетание двух типов гетерометаллов и ароматических лигандов в одной молекуле может способствовать усилению фотолюминесценции  $4f$ -иона. Этот эффект связан с одной или несколькими из нижеприведенных причин: диамагнитные ионы металлов могут смещать в длинноволновую область энергию триплетного уровня органического лиганда (при координации к иону гетерометалла), который поглощает и передает внешнюю энергию на ион лантанида; повышение количества лигандов-антенн в молекуле комплекса (эффект сенсбилизации люминесценции иона лантанида может усиливаться с ростом их числа); координация ионом гетерометалла лигандов, которые не способны быть координированными ионами лантанидов.

В текущем исследовании мы представляем результаты исследований по синтезу трехъядерных  $Zn_2Ln$ -комплексов, в которых молекулы 2-фенилпиридина (2-PhPy) координированы ионами цинка(II). Примеры координации 2-фенилпиридина ионами лантанидов отсутствуют, что может быть объяснено стерическим фактором от фенильного кольца во втором положении молекулы пиридина. Была получена серия комплексов состава  $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$  ( $Piv = O_2CCMe_3$ ,  $Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$ ). Ряд изомерных молекулярных комплексов позволил изучить структурные особенности влияния радиуса иона металла на их строение и упаковку, что было выполнено с помощью метода РСА.

Молекула  $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$  имеет линейный металлоостов Zn-Ln-Zn, в котором пары металлов Zn-Ln связаны тремя карбоксилатными группами, а ионы цинка находятся в тетраэдрическом окружении, которое дополнено координацией молекулы 2-PhPy (рис. 1). Наличие фенильного заместителя в молекуле 2-PhPy приводит к образованию межмолекулярных стэкинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами соседних молекул комплекса, но данный эффект наблюдается только для соединений с ионами La, Ce, Pr и Nd. Наличие/отсутствие подобных стэкинг-взаимодействий согласуется со значительными различиями кристаллической упаковки молекул комплексов  $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$  в зависимости от размера иона лантанида(III): кристаллы комплексов с меньшим радиусом иона лантанида (Y, Sm–Yb), для которых не наблюдаются межмолекулярных стэкинг-взаимодействий, являются изоструктурными (пр.гр.  $P2_1/c$ ); комплексы с ионами Ce, Pr и Nd так же изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии (пр.гр.  $P-1$ ); комплекс La - пр.гр.  $C2/c$ .



**Рис. 1.** Структура комплексов  $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$  (метильные заместители в Piv и атомы водорода не показаны).

Низкотемпературные исследования кристаллов комплексов, показали, что кристаллические фазы с ионами  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$  и  $Gd^{III}$  претерпевают структурный фазовый переход в температурном интервале 135–140 К без сохранения кристалличности.

Основное внимание в докладе будет уделено синтезу, результатам температурных рентгеноструктурных исследований, а так же результатам исследования фотолюминесцентных свойств систематической серии координационных соединений  $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$ .

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-03-10537.

## Применение высокоточных квантовохимических расчетов и экспериментальных методов термического анализа для исследования термохимии и механизмов термолита энергетических материалов

*Киселев В.Г.,<sup>1</sup> Муравьев Н.В.,<sup>2</sup> Моногаров К.А.,<sup>2</sup> Пивкина А.Н.,<sup>2</sup> Грицан Н.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, 630090 Новосибирск; эл. почта: vitaly.kiselev@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.

В настоящее время ведется активный поиск новых энергетических материалов (ЭМ), перспективных для использования в качестве компонентов ракетного топлива и взрывчатых составов. Химические превращения, происходящие при разложении ЭМ, очень сложны и обычно включают несколько сотен элементарных реакций, а информация о константах скорости и термодинамике реакций имеется, как правило, только для очень малой части этих реакций. Поэтому задача теоретического расчета термодинамических величин (прежде всего, энтальпии образования) и констант скорости элементарных реакций чрезвычайно актуальна.

Представленная работа посвящена изучению термохимии и механизмов термического разложения ЭМ с помощью разработанного авторами оригинального подхода, состоящего в комбинации высокоточных квантовохимических расчетов, применяемых в основном для газовой фазы, и современных методов термического анализа (например, ДСК и ТГА). Комбинация теоретических расчетов и эксперимента позволяет получать необходимую информацию о свойствах новых ЭМ в твердой фазе и расплаве. Корректность предложенного подхода подтверждена на ряде штатных ЭМ, термохимия которых достаточно хорошо известна.

В данной работе обсуждаются два направления применения такого подхода:

(1) Для получения надежных значений энтальпии образования энергетических материалов в твердой фазе. При этом используется комбинация газофазной энтальпии образования, рассчитанной квантовохимически, и энтальпия сублимации, полученная из термогравиметрических экспериментов при сублимации ЭМ в вакуум. Таким способом уточнена энтальпия образования нового низкочувствительного энергетического соединения FOX-7 [1], а также получены не известные ранее энтальпии образования для ряда нитроэфиров и гетероциклов.

(2) Для изучения механизма термолита ЭМ. На примере нового окислителя тетранитроацетимидной кислоты (ТНАК) показано, что экспериментальные методы ДСК и ТГА при различных внешних условиях (нормальное/повышенное давление/вакуум) позволяют определить кинетическую схему и получить кинетические параметры глобального процесса термолита. В свою очередь, расчеты показали важную роль таутомерных равновесий в механизме термолита ТНАК, и позволили определить основные интермедиаты и установить механизм первичных стадий разложения [2].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10155.

Публикации по гранту

[1] N.V. Muravyev, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev. J. Chem. & Eng. Data 2016, 61, в печати.

[2] V.G. Kiselev, N.V. Muravyev, K.A. Monogarov, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev, I.V. Fomenkov, A.N. Pivkina, N.P. Gritsan, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, в печати.

## Статистическая теория фазовых переходов клубок-глобула в смесях хороших растворителей

*Киселев М.Г., Будков Ю.А.*

Институт химии растворов РАН, 153045, Академическая д.1, Иваново  
эл. почта: vity.kiselev@kinetics.nsc.ru

Со-нерастворимость (нерастворимость полимера в смеси двух хороших растворителей) одно из наиболее интригующих явлений в современной физической химии полимеров. Несмотря на серьезные усилия как в направлении теоретических, так и экспериментальных исследований механизм этого явления остается неизвестным до настоящего времени. В этой работе мы представляем статистическую модель одиночной полимерной цепочки в среде смешанного растворителя. Принимая во внимание конформационную энтропию полимера, проведя перенормировку концентрации растворителя вблизи остова полимерной цепи, исключенный объем и Ван дер Ваальсово взаимодействие, проведено описание фазового перехода клубок – глобула в рамках теории среднего поля. Для удобства рассмотрения мы разделяем объем системы на две части: объем, занятый полимером и объем, занятый растворителем. Рассматривая равновесие между двумя объемами, была определена свободная энергия как функция радиуса гирации и мольной доли соразтворителя внутри объема полимера.

Минимизируя свободную энергию сольватации по отношению к этим аргументам нами были определены два, качественно различающихся режима со-нерастворимости. В частности, при высоких температурах переход клубок-глобула происходит плавно. С другой стороны, при изменении температуры ниже определенного порога фазовый переход клубок – глобула происходит в режиме фазового перехода первого рода, т.е. сингулярное изменение радиуса гирации и локальной мольной доли вблизи остова полимерной цепи. Было показано, что имеет место коллапс полимерной цепи, при этом энтропийная и энтальпийная составляющая свободной энергии сольватации растет. Из статистической термодинамики было показано, что сонерастворимость определяется эффектом энтальпийно-энтропийной компенсации. Температурная зависимость теплоемкости раствора, рассчитанная из представленной в работе теории находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для PNIPAM в водном растворе метанола.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-33-00017.

## Люминесцентные комплексы Re(I) и Pt(II) в роли независимых хромофорных центров для создания гетерометаллических молекулярных эмиттеров

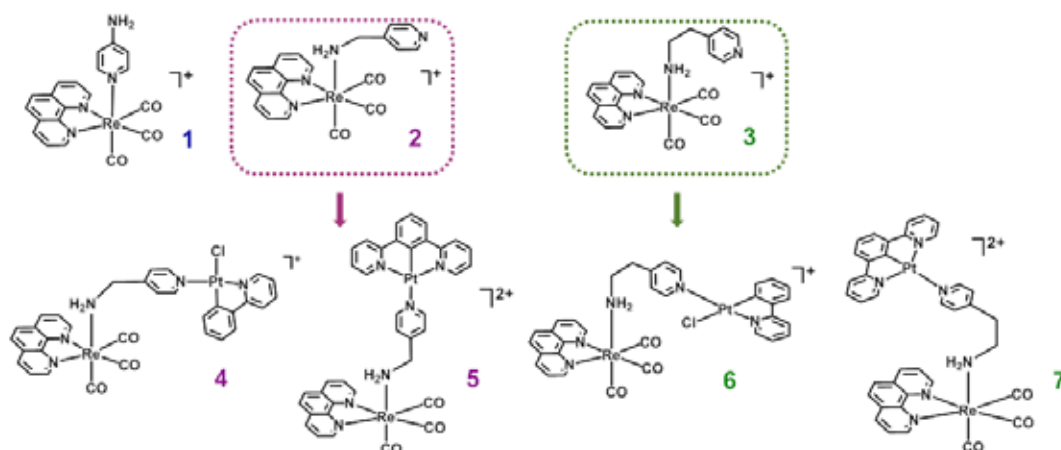
*Кисель К.С.<sup>1</sup>, Кошевой И.О.<sup>2</sup>, Грачева Е.В.<sup>1</sup>, Туник С.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский проспект 26, г. Санкт-Петербург, 198504, эл. почта: stunik@inbox.ru;

<sup>2</sup> Институт химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, 80101

Люминесцентные комплексы переходных металлов активно исследуются уже более трех десятилетий благодаря их структурному разнообразию и необычным фотофизическим свойствам, среди которых синглет-триплетная и триплет-триплетная двойная эмиссия привлекает особый интерес благодаря перспективам практического использования для генерации «белого света» в OLED устройствах и использованию в сенсорике.

Представляемая работа была направлена на получение полиядерных гетерометаллических Re(I)-Pt(II) люминесцентных комплексов на основе гетеробифункциональных лигандов. В результате выполнения работ по программе проекта РФФ были синтезированы биядерные комплексы, содержащие два хромофорных центра, с систематически варьируемой лигандной сферой, в которых природа мостиковых лигандов определяет степень эффективности сопряжения между различными хромофорами.

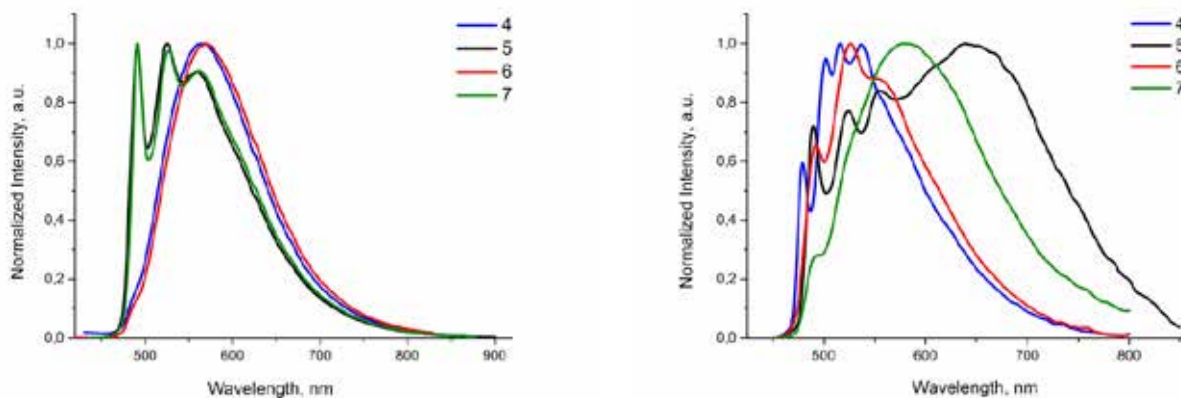


**Рис. 1.** Схематическая структура моноядерных комплексов 1-3 и полученных на их основе полиядерных комплексов 4-7.

Соединения 1-7 были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР и ИК спектроскопии в растворе; а также с помощью элементного и рентгеноструктурного анализов в твердой фазе.

Все полученные соединения являются люминофорами с умеренными и высокими квантовыми выходами люминесценции, как в растворе, так и в твердой фазе. Для соединений 4-7 было обнаружено явление двойной триплет-триплетной эмиссии, см. Рис. 2. На основании анализа полученных спектров люминесценции были определены характеристики, соответствующие независимым хромофорам в составе полученных гетерометаллических комплексов.





**Рис. 2.** Спектры эмиссии комплексов 4-7 в растворе дихлорметане (слева) и в твердой фазе (справа), 298 К.

Работа выполнена с использованием ресурсов центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-43-03003.

## Синтез [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксида (ТТТО)

*Кленов М.С., Чураков А.М., Гуськов А.А., Аникин О.В., Тартаковский В.А.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: klenov@ioc.ac.ru

Циклические полиазотные системы, стабилизированные *N*-оксидными атомами кислорода, в том числе 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, представляют значительный интерес в качестве нового поколения высокоэнергетических соединений [1].

В рамках настоящего проекта разработаны новые методы синтеза неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов [2,3,4] и их предшественников [5].

Одним из наиболее ярких соединений этого класса является [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксид (ТТТО). Каркас этой зеркально-симметричной молекулы состоит из десяти атомов, восемь из которых являются атомами азота. Четыре экзоциклических атома кислорода расположены таким образом, что максимально стабилизируют молекулу. Ряд теоретических работ, выполненных как в нашей стране, так и за рубежом, показывает, что это соединение находится в ряду самых мощных энергоемких веществ, известных в настоящее время.

Одной из приоритетных целей проекта было создание метода синтеза ТТТО. Предложенная стратегия синтеза заключается в последовательном замыкании двух 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидных циклов путем генерации ионов оксодиазония **A** и **B** и их внутримолекулярных реакций с *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппами [6] (схема 1).

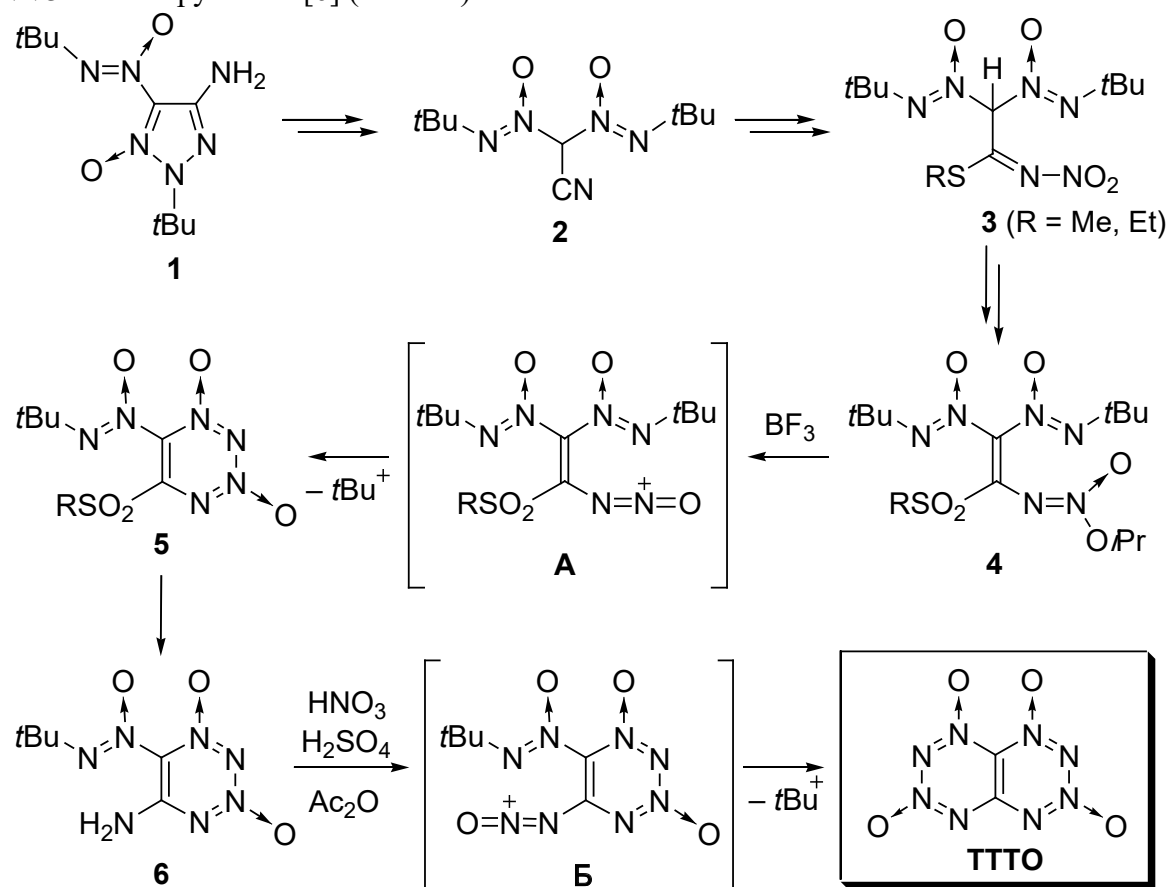


Схема 1. Синтез ТТТО.

Непосредственным предшественником ТТТО является тетразин-1,3-диоксид **6**, имеющий амино- и *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы. Для его получения был разработан ряд новых синтетических методов.

Впервые осуществлено формирование 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного цикла из соединений алифатического ряда [2]. Циклизация проходит при реакции соединений **4** с кислотой Льюиса ( $\text{BF}_3$ ). Предполагается, что реакция протекает через промежуточный ион оксодазония **A**, в котором фрагмент  $[-\text{N}=\text{N}=\text{O}]^+$  связан с алкеном.

Для получения алкенов **4** синтезированы неизвестные ранее соединения, содержащие две алкилазоксигруппы у одного атома углерода. В частности, разработан оригинальный метод синтеза бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила **2** из аминотриазола **1** путем дезаминирования и последующего раскрытия триазольного цикла под действием сильного основания. Превращение нитрила **2** в алкены **4** выполнено в несколько стадий, включая селективное алкилирование *N*-нитроиминов **3** по атому кислорода нитрогруппы.

Для трансформации 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида **6** в целевой ТТТО был использован метод замыкания цикла под действием системы  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ . Предполагается, что эта реакция включает образование промежуточного иона оксодазония **B**.

Строение ТТТО подтверждено ЯМР, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом. Создание метода синтеза этого перспективного соединения позволит изучить в рамках настоящего проекта его физико-химические свойства и энергетические характеристики.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.

Публикации по гранту

[1] Zlotin S.G., Churakov A.M., Luk'yanov O.A., Makhova N.N., Sukhorukov A. Yu., Tartakovsky V.A., Mendeleev Commun., 2015, 25, 399 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.001).

[2] Klenov M.S., Anikin O.V., Churakov A.M., Strelenko Yu.A., Fedyanin I.V., Ananyev I.V., Tartakovsky V.A., Eur. J. Org. Chem., 2015, 28, 6170 (doi: 10.1002/ejoc.201500923).

[3] Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Yu.A., Ananyev I.V., Lyssenko K.A., Tartakovsky V.A., Tetrahedron Letters, 2015, 56, 5437 (doi: 10.1016/j.tetlet.2015.08.009).

[4] Гуськов А.А., Кленов М.С., Чураков А.М., Тартаковский В.А., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.

[5] Klenov M. S., Anikin O. V., Guskov A. A., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Ananyev I. V., Bushmarinov I. S., Dmitrienko A. O., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A., Eur. J. Org. Chem., 2016, 22, 3845 (doi: 10.1002/ejoc.201600584).

[6] Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V., Churakov A.M., Strelenko Yu.A., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Tartakovsky V.A., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11472 (doi: 10.1002/anie.201605611) (статья получила статус VIP article).

## Исследование лиофильных свойств полимерных покрытий на поверхности металлов

*Климов В.В., Ле М.Д., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А.*

Волгоградский государственный технический университет,  
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28;  
эл. почта: vicklimov@gmail.com

В настоящее время продолжает развиваться область знаний, связанная с управлением лиофильными свойствами поверхности материалов. Одним из перспективных направлений является придание поверхности металлов супергидрофильных или супергидрофобных свойств, что позволяет обеспечить антикоррозионные, антиобледенительные, олеофобные и другие эксплуатационные свойства. В современной научной литературе описано множество методов получения супергидрофобных поверхностей: фотолитография, плазменная обработка, электроосаждение, осаждение из газовой фазы, коллоидные покрытия, анодирование. Однако большинство из этих методов требует специального оборудования, модификация сопряжена со сложным технологическим процессом и дорогостоящими материалами, а конечные материалы могут быть легко подвержены деградации. Стоит отметить, что современный этап создания подобных материалов нацелен на разработку устойчивых супергидрофобных поверхностей с использованием простых и экономически доступных подходов.

В данной работе в качестве субстратов выбраны – алюминий марки А5 и сталь Ст3, поскольку они являются незаменимыми конструкционными материалами во многих отраслях промышленности, а поверхностная модификация позволяет придать комплекс новых свойств, что значительно расширит область применения. Предварительную обработку металлов проводили травлением в растворах доступных неорганических кислот, что позволяет придать поверхности многоуровневую шероховатость, которая является необходимым параметром для достижения супергидрофобного состояния.

Вторым обязательным условием является закрепление покрытий с низкой поверхностной энергией. Для этого предложено использовать фторалкилметакрилаты с небольшим содержанием фтора в элементарном звене, поскольку для них характерен показатель поверхностного натяжения до  $21 \text{ мДж/м}^2$ , сравнимый с таковым для перфторированных соединений. Фторполимерные материалы представляют интерес для защиты металлов от коррозии, но низкая адгезия к металлическим подложкам ограничивает их применение в чистом виде. Для решения данной проблемы нами синтезированы сополимеры, где второй сомономер – глицидилметакрилат, содержащий реакционноспособные эпоксидные группы, способные к ковалентному закреплению на поверхности алюминия и стали. Состав синтезированных сополимеров подтверждали методом элементного анализа. Морфологию и химический состав модифицированной поверхности алюминия исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Модификация текстурированных поверхностей алюминия и стали сополимерами фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с контактными углами до  $169^\circ$ . Стабильность супергидрофобных свойств полимерных покрытий оценивали по зависимости контактного угла от времени контакта капель тестовой жидкости и модифицированной подложки в камере, насыщенной водными парами. Данные покрытия являются устойчивыми и сохраняют супергидрофобные свойства при непрерывном контакте с водой и водно-солевым раствором более 50 часов, с кислыми и щелочными средами до 24 часов.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10337.

## Очистка 5-гидроксиметилфурфуrolа методом кристаллизации

*Клушин В.А., Кашпарова В.П., Чусь Ю.А., Чижикова А.А.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Просвещения 132, Новочеркасск, 346438; эл. почта vitja-klushin@mail.ru

Непрерывный рост производства химических веществ из биомассы на протяжении многих лет вызван беспокойством по поводу истощения традиционных энергоресурсов - исходных веществ для химической промышленности. Одним из перспективных продуктов синтеза на основе биомассы является 5-гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ), который имеет большой промышленный потенциал, так как является сырьем для синтеза моторного топлива, мономеров и фармацевтических препаратов.

Огромное количество публикаций, посвященных синтезу 5-ГМФ, практически не содержит информации о выделении и очистке целевого продукта. Лишь в некоторых работах имеются отрывочные сведения о возможности перегонки под глубоким вакуумом при температуре выше 120 °С или перекристаллизации. При высокой температуре 5-ГМФ образует димеры, тримеры и разлагается с выделением муравьиной и левулиновой кислот, что приводит к снижению выхода после перегонки более чем в два раза. Поэтому разработка методов выделения и очистки 5-ГМФ весьма актуальна.

В данной работе исследован процесс кристаллизации чистого 5-ГМФ и 5-ГМФ, полученного в результате каталитической дегидратации углеводов [1], из различных растворителей (Таблица 1).

Таблица 1. Растворимость 5-ГМФ (20 °С) и выход кристаллов при кристаллизации (-18 °С).

Растворитель	Растворимость 5-ГМФ, г/100мл	Выход кристаллов 5-ГМФ, %
Ацетон	100	50
Этанол	100	60
Бутанол	100	52
Изоамиловый спирт	100	51
Хлористый метилен	100	68
Диэтиловый эфир	10	60
Гептан	0,1	70
Ксилол	0,8	62

Для всех растворителей получены близкие значения выхода кристаллов 5-ГМФ 50-70 % при кристаллизации. Однако высокая растворимость 5-ГМФ в ацетоне, бутаноле, изоамиловом спирте, хлористом метиле обуславливает формирование при перекристаллизации его мелких комкующихся кристаллов. Из гептана и ксилола 5-ГМФ кристаллизуется в виде тонких игольчатых кристаллов ~ 5 мм, но низкая растворимость 5-ГМФ в них делает этот процесс малоэффективным. При кристаллизации 5-ГМФ из диэтилового эфира образуются крупные кристаллы ~5x2 мм, которые легко отделяются от растворителя. По-видимому, это обусловлено оптимальной растворимостью 5-ГМФ в диэтиловом эфире.

Кристаллизация неочищенного 5-ГМФ - «сырца», полученного в результате каталитической дегидратации углеводов, оказалась возможной только из растворителей с низкой растворимостью 5-ГМФ: гептан, ксилол и диэтиловый эфир.

Таким образом, оптимальными условиями очистки 5-ГМФ методом кристаллизации являются: растворитель диэтиловый эфир, температура -18 °С, время кристаллизации 12 ч.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ16-13-10444.**

Публикации по гранту

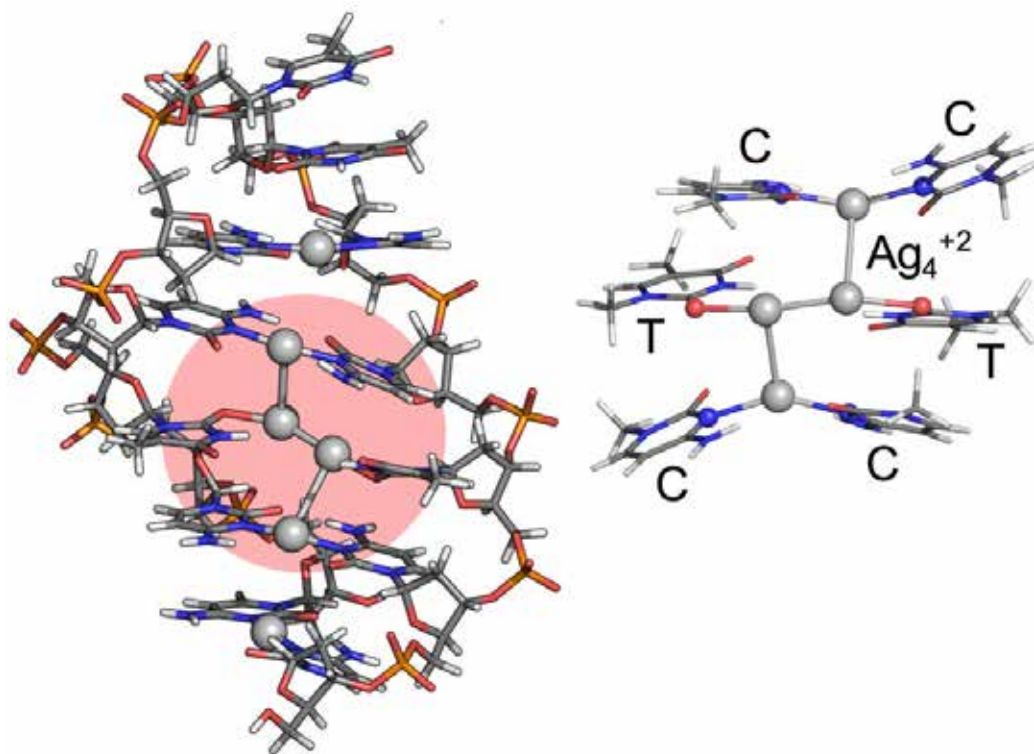
[1] V. A. Klushin, K. I. Galkin, V. P. Kashparova, E. A. Krivodaeva, O. A. Kravchenko, N. V. Smirnova, V. M. Chernyshev, and V. P. Ananikov. Russ. J. Org. Chem, 2016, 52, 767 (doi: 10.1134/S1070428016060014).

## Флуоресцирующие комплексы кластеров серебра с ДНК и протеинами

*Кононов А.И., Рамазанов Р.Р., Сыч Т.С., Поляничко А.М., Ревезук З.В., Максимов Д.А., Вдовичев А.А.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9,  
г. Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: a.kononov@spbu.ru

Люминесцирующие наноструктуры на основе металлических кластеров являются перспективными объектами для создания химических сенсоров, в том числе, мембранных и биосенсоров, люминесцентных зондов для биоимиджинга и медицинской диагностики. Разработка фундаментальных основ технологии получения люминофоров на основе биологических полимеров, инкапсулирующих искусственно синтезированные металлокластеры, и обладающих заданными свойствами и характеристиками является одной из задач «Индустрии наносистем». Основными свойствами таких структур, включающих полимер-стабилизированные кластеры благородных металлов, являются их способность к люминесценции в заданном спектральном диапазоне, химическая и фотохимическая устойчивость, водорастворимость, способность к преодолению биологических мембран, простота синтеза и технологическая воспроизводимость.



**Рис. 1.** Структура комплекса флуоресцирующего кластера  $Ag_4^{+2}$ , стабилизированного олигонуклеотидной последовательностью 5'-ССТССТССТСС-3' [1].

Одной из задач, решаемых в рамках настоящего проекта, является выявление взаимосвязи структурной организации комплексов нанокластеров металлов золота и серебра с нуклеопротеиновых матрицах с их фотофизическими свойствами. Нами разработан совместный экспериментально-теоретический подход определения структуры люминесцирующих комплексов металла с полимерной матрицей. Впервые были получены детальные структуры трех люминесцирующих комплексов кластеров серебра с 12-мерной ДНК [1]. Структура комплекса, люминесцирующего в красной области спектра, показана на рис. 1. Проанализирована электронная структура возбужденных состояний комплексов. Показано, что люминесцирующие центры комплексов представляют из себя частично окисленные кластеры серебра, состоящие из трех и четырех атомов. При этом взаимодействие с

полимерной матрицей оказывает существенное влияние на спектральные свойства кластеров, а также приводит к переносу заряда на ДНК в возбужденном состоянии. Также были синтезированы люминесцирующие кластеры на различных альбуминах. Показано, что разрушение вторичной структуры протеиновой матрицы без разрушения сульфидных мостиков в значительной степени благоприятствует образованию люминесцирующих кластеров [2].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10090.

Публикации по гранту

[1] Ramazanov R.R., Sych T.S., Reveguk Z.V., Maksimov D.A., Vdovichev A.A., Kononov A.I., J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7, 3560 (doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b01672).

[2] Sych T., Polyanchko A., Kononov A., J. Mol. Str., 2016, в печати.

## Контроль самоорганизации в процессе формирования пленок методами ink-jet printing

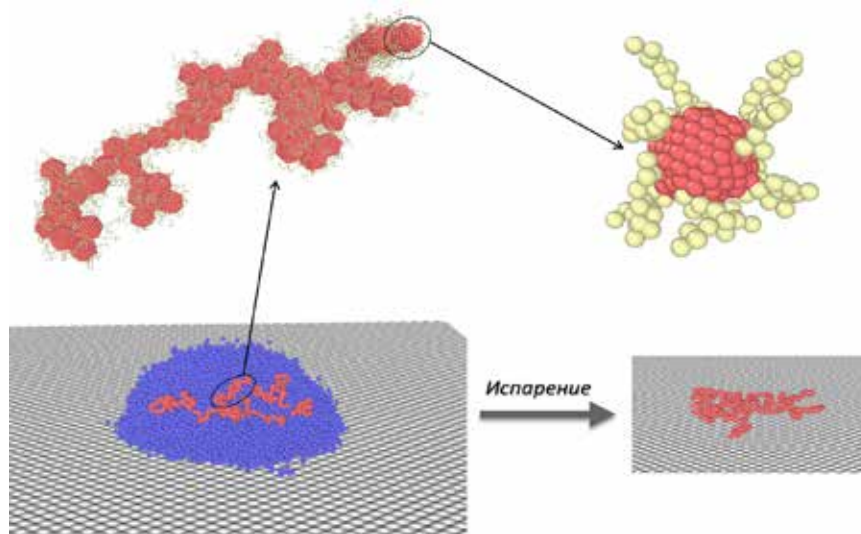
*Кравченко В.С., Рудов А.А, Потёмкин И.И.\**

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991;

\*эл. почта: igor@polly.phys.msu.ru

В последнее время технология ink-jet printing (или струйной печати) становится все более и более привлекательной во многих областях, включая изготовление органических солнечных батарей, светодиодов (OLED дисплеи), керамики, функциональных микросхем и разнообразных шаблонов. Её неоспоримыми преимуществами являются сравнительно низкая стоимость затрат, работа в низкотемпературном режиме, полный контроль за количеством наносимого материала, в том числе возможность доставки малых порций материала как на жесткие, так и на гибкие поверхности. По сути, эта технология практически ничем не отличается от той, что используется в современных струйных принтерах, где для формирования изображения используются чернила, которые в заданном количестве через специальные сопла печатающей головки подаются на бумагу. Только роль чернил здесь играет более сложная по своему составу жидкость, включающая полимеры различной химической структуры, коллоидные наночастицы, ПАВ и др. В результате такая многокомпонентная система с одной стороны позволяет с высокой точностью контролировать поведение капель на подложке (их форму, морфологию, скорость испарения и др.), а с другой – наделять полученные после высыхания структуры желаемыми физическими характеристиками (например, высокой электрической проводимостью, пористостью, контрастностью и др.).

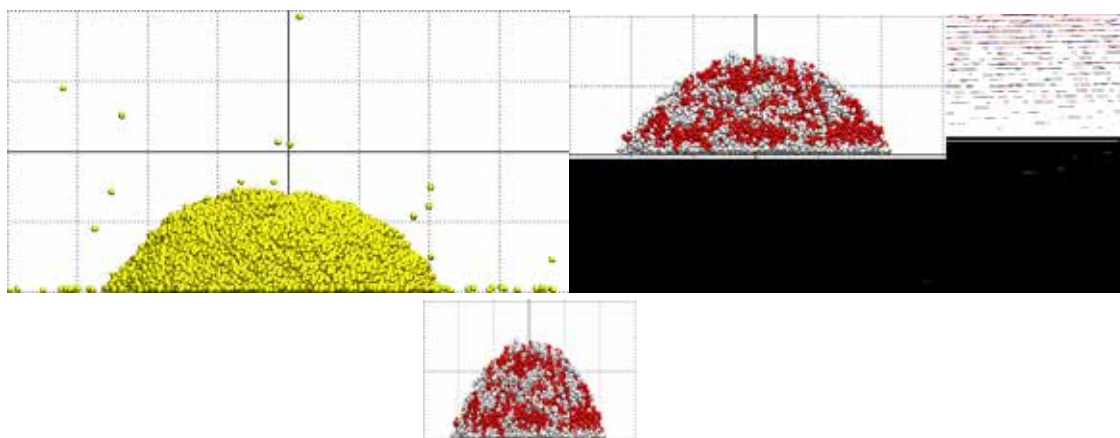


**Рис. 1.** Химическая модификация поверхности наночастиц линейными полимерами, их самоорганизация в объёме и осаждение на твердую поверхность.

В рамках настоящего проекта методами компьютерного моделирования ведется исследование физических способов контроля образования наноструктурированных объектов на плоских поверхностях в процессе ink-jet печати. Основные усилия коллектива направлены на работу по оптимизации состава жидких чернил, в основу которых помимо низкомолекулярного растворителя входят твердые наночастицы, стабилизированные полимером, «мягкие» частицы (нано- и микрогели), а также разнообразные амфифильные сополимеры. Были изучены основные факторы, обеспечивающие как коллоидную стабильность наночастиц в растворе, так и их контролируемую самоорганизацию в разнообразные наноструктуры (Рис. 1). В частности, была изучена стабилизации



коллоидных частиц амфифильными сополимерами. Было показано, что использование градиентных сополимеров в селективных растворителях способствует высокой адсорбционной способности нерастворимых звеньев сополимера на поверхность коллоидных частиц. При этом, в отличие от диблок-сополимеров, мицеллы градиентных сополимеров характеризуются малым агрегационным числом и «рыхлостью» структуры [1], что и обеспечивает их высокую адсорбционную способность. Также детально исследована химическая модификация поверхности наночастиц как линейными полимерами (Рис. 1), так и полимерными сетками [2]. Было показано, что плотность пришивки набухших цепей и их длина влияют на структуру раствора. Были найдены условия, при которых модифицированные частицы полностью устойчивы к агрегации, а также когда они способны к самоорганизации в червеобразные мицеллы и планарные листы, толщина которых соответствует одной или нескольким наночастицам.



**Рис. 2.** Растекание и высыхание чистой капли (слева) и капли, в состав которой входят блок-сополимеры (справа) в режиме частичного смачивания растворителя.

Кроме того, проводятся компьютерные эксперименты и теоретические расчеты каждого этапа ink-jet печати на основе оптимизированных чернил, а именно нанесение микрокапель чернил на твердую поверхность, их растекание и высыхание. В частности, были промоделированы процессы нанесения и растекания капель жидкости с растворенными в ней различными полимерными объектами, такими как наногели [3,4], гомо- и блок-сополимеры (рис. 2). В последних двух случаях была изучена внутренняя структура получаемых на поверхности капель в режиме полного, частичного смачивания, а также полного несмачивания для растворителя и разного характера взаимодействия полимера с окружающей средой. Был исследован процесс быстрого испарения растворителя из таких капель, сопровождающийся перестроением морфологии. Было изучено распределение остаточного растворителя в нанодоменной структуре симметричного диблок-сополимера [5].

Моделирование проводилось на суперкомпьютере "Ломоносов" (МГУ).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00124.

Публикации по гранту

[1] Kravchenko, V.S. and Potemkin, I.I., *Journal of Physical Chemistry B*, submitted.

[2] Geisel, K., Rudov, A. A., Potemkin, I. I., and Walter, R., *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2015, 31, 13145–13154 (doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03530).

[3] Mourran A., Wu Y., Gumerov R. A., Rudov A. A., Potemkin I. I., Pich A., Möller M., *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2016, 32, 3, 723–730 (doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03931).

[4] Rumyantsev, A. M., Gumerov, R. A., Potemkin, I. I., *Soft Matter*, 2016, 12, 32, 6799–6811 ( doi: 10.1039/C6SM01231K)

[5] Polovnikov, K. E., Gumerov, R. A., Potemkin, I. I., *Macromolecules*, 2016, 49, 17, 6599–6608 (doi: 10.1021/acs.macromol.6b01301).

## Механизмы нуклеации и особенности формирования оксидных наноструктур в условиях ограниченности процессов массопереноса

Альмяшева О.В.<sup>1,2</sup>, Василевская А.К.<sup>1</sup>, Гусаров В.В.<sup>1</sup>, Красилин А.А.<sup>1</sup>, Ломанова Н.А.<sup>1</sup>, Попков В.И.<sup>1,3</sup>,  
Проскурина О.В.<sup>1,3</sup>, Тугова Е.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
victor.v.gusarov@gmail.com

Основное внимание в работе сосредоточено на рассмотрении процессов нуклеации, для которых классическая термодинамическая модель формирования критического зародыша не может быть использована. В качестве примеров рассматриваются: формирование зародышей твердой фазы при образовании оксидных наночастиц типа «ядро-оболочка»; формирование соединений со значениями параметров элементарной ячейки, сопоставимыми по величине с размерами критического зародыша, определенными при термодинамических расчетах; скручивание гидросиликатных наносвитков. В проведенном исследовании показано, что для перечисленных случаев необходима формулировка нового или существенная корректировка существующего термодинамического понятия критического состояния вещества, в котором происходит формирование зародыша новой фазы.

На первом этапе исследования экспериментально изучены процессы формирования наноструктур различной морфологии в оксидных системах, содержащих флюорито- и перовскитоподобные фазы, а также другие железосодержащие оксидные соединения, в том числе, гидросиликатные наносвитки. Показано, что образование этих наноразмерных структур из исходной композиции методами "мягкой" химии, а также в процессе быстропротекающих химических реакций проходит через некоторые критические состояния вещества, природа которых не может быть описана классическими моделями феноменологической термодинамики и кинетики нуклеации, основанными на формировании критического зародыша.

Рассмотрены особенности нуклеации при образовании оксидных наноструктур на основе неоднородных по составу и строению наночастиц с распределенным в пространстве положением компонентов, которое в первом приближении может рассматриваться как структура типа «ядро-оболочка».

Проанализированы подходы к описанию фазообразования в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$ , в которой формируются слоистые перовскитоподобные фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с параметрами перовскитоподобного блока, достигающими нанометровых значений и сопоставимыми с размерами термодинамически рассчитанного значения критического зародыша. Показана потенциальная возможность формирования таких соединений путем последовательного встраивания перовскитоподобных слоев в структуру.

Показана роль структурных предшественников и размеров кластеров, выступающих в роли строительных блоков при формировании перовскитоподобных оксидов в режиме быстропротекающих реакций.

Рассмотрена возможность введения понятия «критическое состояние вещества» в условиях нуклеации частиц типа гидросиликатных наносвитков различной морфологии - конических и цилиндрических наночастиц, которая базируется на определении критического угла отклонения бислоя от слоистой наночастицы пластинчатой морфологии. Показано, что данное критическое состояние вещества в процессе нуклеации наносвитков не связано непосредственно с размером частиц, а зависит от соотношения значений реальной и равновесной кривизны скручивающегося напряженного гидросиликатного бислоя.

Предложены варианты использования рассмотренных наночастиц для получения функциональных материалов.

По материалам работы по проекту в 2016 году опубликованы работы [1-3], принята к печати работа [4], отправлена в печать работа [5] и подготовлены к печати две работы, которые будут отосланы в журналы, индексируемые WoS, в этом году.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

Публикации по гранту

[1] Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Журнал прикладной химии, 2016, 89, 689.

[2] Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В., Журнал общей химии, 2016, 86, 1605.

[3] Красилин А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В., Журнал общей химии, 2016, в печати.

[4] Попков В.И., Альмяшева О.В., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В., Доклады Академии наук, 2016, в печати.

[5] Комлев А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Журнал прикладной химии, 2016, в печати.

## Синтез ряда бихромофоров на основе замещенных бензодипирроленинов

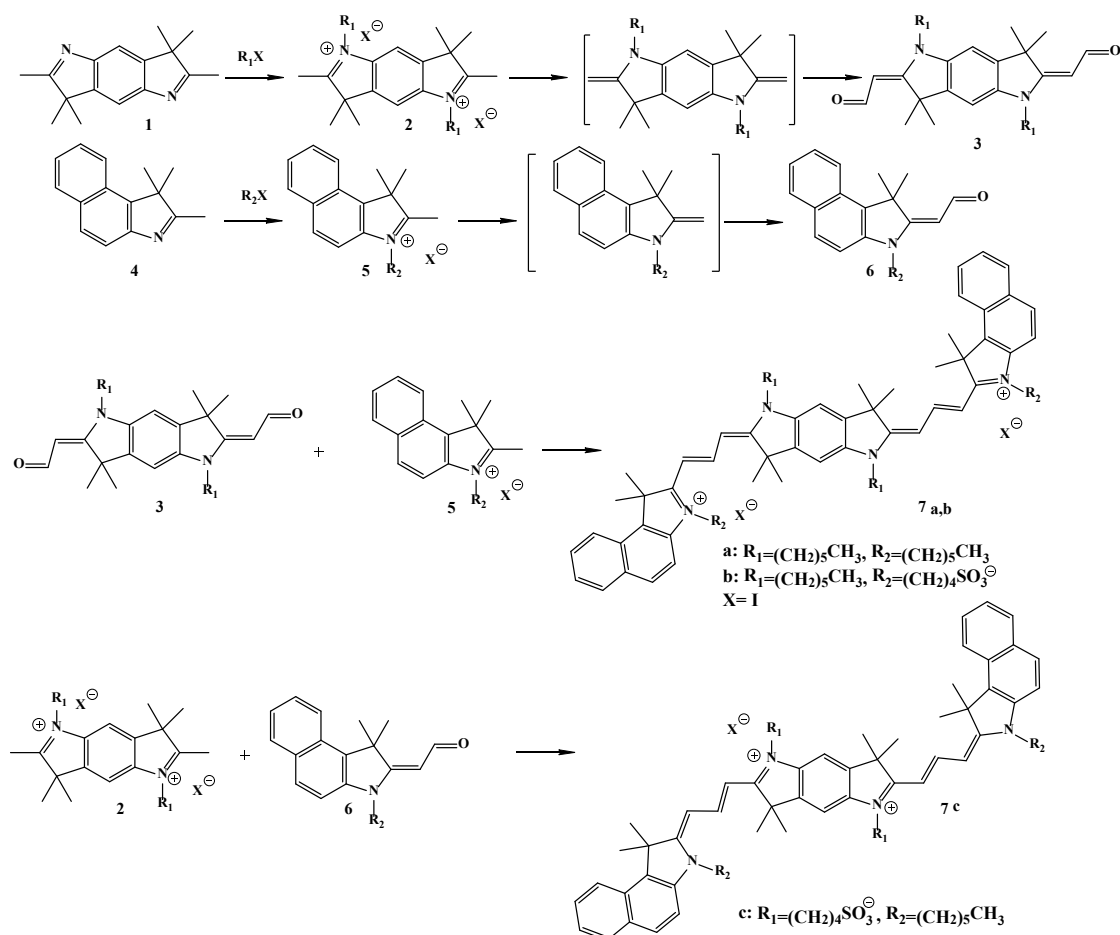
*Кривелева А.С., Шмыкова А.М., Виноградов Д.С., Подругина Т.А., Зефиоров Н.С.*

Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1 стр.3, г. Москва, 119991; эл.почта: Anutakriveleva@yandex.ru

Использование карбоцианиновых красителей в качестве потенциальных биомаркеров требует решения важных синтетических проблем, связанных с их структурной модификацией, ставящей своей задачей оптимальное сочетание в одной молекуле гидрофильных и липофильных свойств, увеличение фотостабильности и высокий квантовый выход флуоресценции.

В рамках настоящего проекта были проведены систематические исследования по разработке методов синтеза и изучению спектрально-кинетических характеристик водорастворимых трикарбоцианинов – аналогов кардиограина (ICG) [1-6].

На основании молекулярного докинга [2,3] и констант связывания синтезированных нами красителей с бычьим (БСА) и человеческим (ЧСА) сывороточными альбуминами было показано, что основной вклад в комплексообразование вносят гидрофобные взаимодействия между молекулой красителя и белком [4-6].



**Рис.1.** Схема синтеза.

Представленная здесь часть исследования посвящена созданию серии новых перспективных бихромофорных карбоцианинов на основе бензодипирроленина с различным сочетанием гидрофобных и гидрофильных заместителей у атомов азота (см. Рис. 1).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14–13–00698.**

Публикации по гранту

- [1] Подругина Т.А., Темнов В.В., Дорошенко И.А., Кузьмин В.А., Некипелова Т.Д., Проскурнина М.В., Зефилов Н.С., Известия АН серия химическая, 2016, в печати.
- [2] Nekipelova T.D., Kuzmin V.A., Podrugina T.A., Golovina G.V., Kostyukov A.A., Temnov V.V., Doroshenko I.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Photochem. Photobiol. Sci., 2016, в печати (doi: 10.1039/C6PP00246C).
- [3] Kuzmin V. A., Podrugina T. A., Nekipelova T. D., Doroshenko I. A., Proskurnina M. V., Golovina G. V., Radchenko E. V., Kostyukov A. A., Temnov V. V., Matveeva E. D., Palyulin V. A., Zefirov N. S., Doklady Chemistry, 2016, 470, 1, 264, в печати.
- [4] Kuzmin V.A., Golovina G.V., Kostyukov A.A., Nekipelova T.D., Podrugina T.A., Kriveleva A.S., Matveeva E.D., Proskurnina M.V., Zefirov N.S., High Energy Chemistry, 2016, 50, 4, 315 (doi: 10.1134/S0018143916040093).
- [5] Кузьмин В.А., Дурандин Н. А., Лисицына Е. С., Литвинкова Л. В., Некипелова Т. Д., Подругина Т.А., Матвеева Е. Д., Проскурнина М. В., Зефилов Н. С., Химия высоких энергий, 2015, 49, 240 (doi: 10.7868/S0023119315030109).
- [6] Кузьмин В.А., Дурандин Н. А., Лисицына Е. С., Некипелова Т. Д., Подругина Т. А., Матвеева Е. Д., Проскурнина М. В., Зефилов Н. С., Доклады академии наук. Физическая химия., 2015, 462, 2, 182. (doi 10.7868/S0869565215140169).

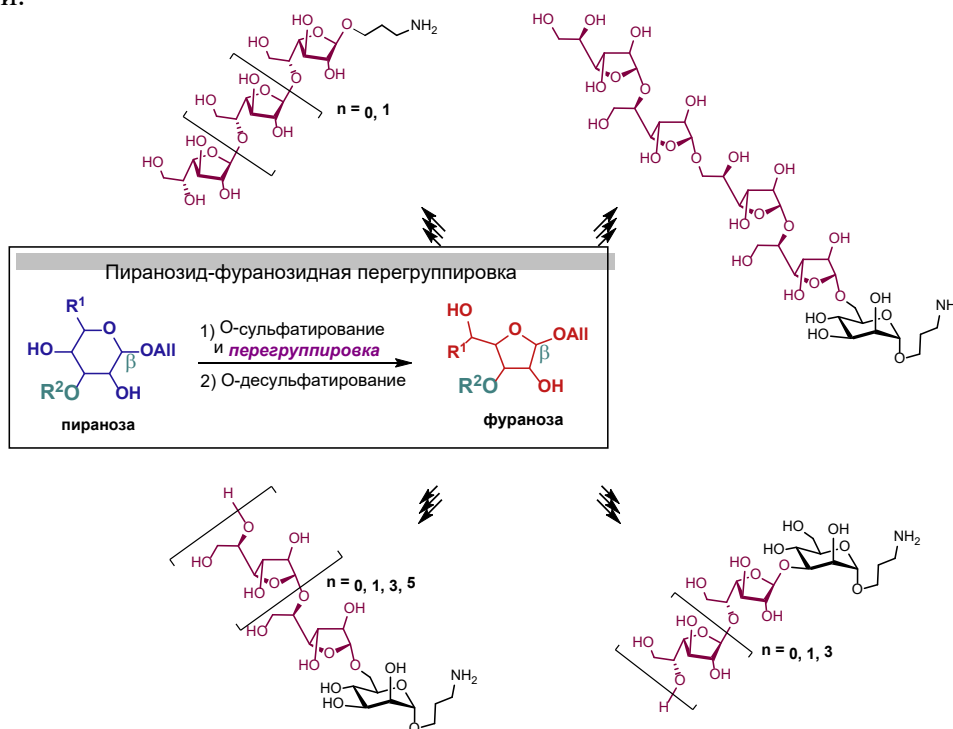
## Синтез и иммунологические свойства гетеросахаридов, родственных галактоманнану клеточной стенки *Aspergillus fumigatus*

*Крылов В.Б., Аргунов Д.А., Соловьев А.С., Петрук М.И., Нифантьев Н.Э.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: vadimkrilov@yandex.ru

Патогенные грибы рода *Aspergillus* способны вызывать у больных с ослабленным иммунитетом тяжелые инвазивные микозы, характеризующиеся высокой смертностью. Галактоманнан является иммуноспецифичным углеводным антигеном *A. fumigatus*, что делает его удобной основой для разработки высокочувствительных диагностических тест-систем.

С использованием открытой нами реакции пиранозид-фуранозидной перегруппировки впервые был осуществлен синтез библиотеки спейсированных гетеросахаридов, отвечающих основным структурным фрагментам галактоманнана *A. fumigatus*. Данные соединения использованы в синтезе иммуногенов для получения гомологичных антител и исследования топологии их антигенной специфичности.



**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00199.

Публикации по данной части проекта

- [1] Krylov V.B., Argunov D.A., Vinnitskiy D.Z., Verkhnyatskaya S.A., Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Huebner J., Holst O., Siebert H.-C., Nifantiev N.E., Chem. Eur. J., 2014, 20, 16516–16522 (doi: 10.1002/chem.201405083).  
 [2] Krylov V.B., Gerbst A.G., Argunov D.A., Dmitrenok A.S., Shashkov A.S., Kaczynski Z., Huebner J., Holst O., Nifantiev N.E., Chem. Eur. J., 2015, 21, 1749–1754 (doi: 10.1002/chem.201405857).  
 [3] Argunov D.A., Krylov V.B., Nifantiev N.E., Org. Biomol. Chem., 2015, 13, 3255–3267 (doi: 10.1039/C4OB02634A).

## Нестандартные стратегии в селективном и атом экономичном создании связи С-О: О-радикалы и О-электрофилы открывают новые возможности

*Крылов И.Б., Виль В.А., Павельев С.А., Будников А.С., Битюков О.В., Никишин Г.И., Терентьев А.О.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: krylovigor@yandex.ru

Разработка методов окислительного кросс-сочетания и СН-функционализации – одно из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют в минимальное количество стадий с высокой атомной эффективностью выходить на целевые структуры исходя из доступного сырья. Вместе с тем, сочетание путем активации связей С-Н в органических молекулах представляет крайне сложную научную задачу. Для расщепления СН-связей характерны высокие активационные барьеры, при этом в молекуле могут присутствовать различные связи С-Н и легкоокисляемые функциональные группы, что многократно усложняет обеспечение селективности синтеза. Особенно остро проблема протекания побочных процессов окисления и фрагментации выражена в окислительном С-О сочетании [1].

В существующих методах окислительного С-О сочетания О-реагенты практически всегда выступают в роли нуклеофилов (схема 1), а из С-реагента генерируют электрофильные интермедиаты, склонные к побочным процессам, для подавления которых часто приходится использовать избыток О-реагента. С целью расширения возможностей и области применения окислительного С-О сочетания в настоящей работе были предложены новые подходы к созданию связи С-О, основанные на использовании О-центрированных (N-оксильных и пероксильных) радикалов и О-электрофилов (диацилпероксидов), см. схему 1.

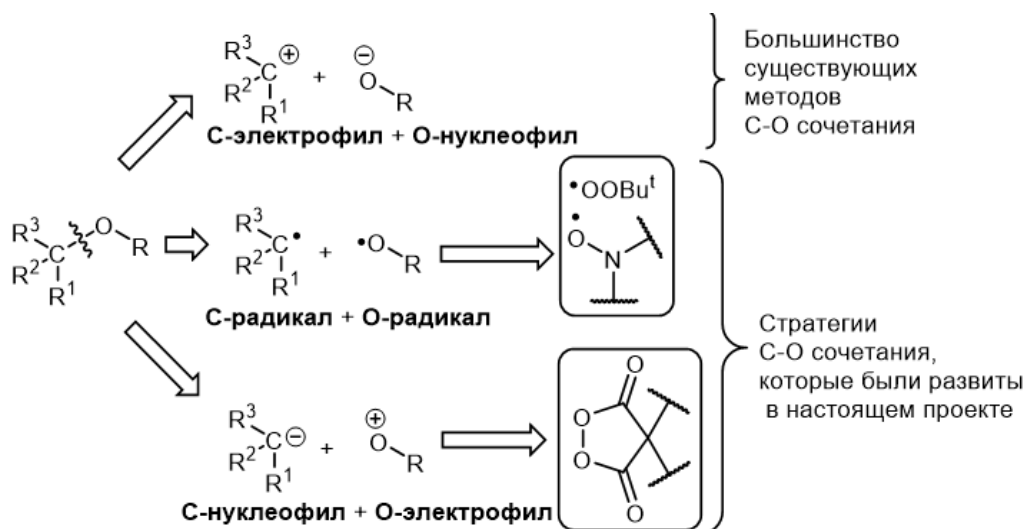


Схема 1. Подходы к С-О сочетанию в органическом синтезе

Как правило, О-радикалы нестабильны, неселективны и генерируются в жестких условиях. В настоящей работе предложены универсальные методы генерации N-оксильных О-радикалов[2] из N-гидроксисоединений различных классов (N-гидроксиимиды, N-гидроксибензотриазол, оксимы). Полученные N-оксильные радикалы вступают в селективные реакции окислительного С-О сочетания с различными классами С-реагентов (алкиларены, дикарбонильные соединения и их гетероаналоги, гетероциклические соединения).[3,4] Разработанные методы открывают путь к новым структурным

типам органических производных гидроксилamina.

Осуществлено пероксидирование  $\beta$ -дикетонов и  $\beta$ -кетозэфиров *трет*-бутилгидропероксидом в  $\alpha$ -положение в гетерогенных условиях с использованием в качестве катализатора нанесенного на  $\text{SiO}_2$  перхлората меди (II) [5]. Использование гетерогенных условий необычно для синтеза пероксидов, поскольку, как правило, они распадаются на поверхностях, содержащих соединения металлов. Полезной особенностью предложенного синтеза является возможность регенерации катализатора и его повторного использования.

Было разработано лантанид-катализируемое окислительное С-О сочетание 1,3-дикарбонильных соединений с диацил пероксидами [6, 7]. Особенность этого процесса заключается в необычной роли пероксида, который является и окислителем, и реагентом для С-О сочетания. Обширный ряд солей лантанидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) катализируют окислительное С-О сочетание гораздо эффективнее, чем распространенные кислоты Бренстеда и Льюиса. Открытый метод окислительного С-О сочетания позволяет селективно получать продукты моно- и ди- С-О сочетания в большом структурном диапазоне с высокими выходами.

В рамках настоящего проекта был найден удобный метод получения исходного малонил пероксида – циклопропил малонил пероксида – напрямую из диэтил спироциклопропил малоната [8]. Эта реакция - редкий пример синтеза пероксидов из сложных эфиров; как правило, пероксиды получают из кислот, ангидридов и хлорангидридов. Предложенный метод значительно упрощает получение циклопропилмалонил пероксида, поскольку исключает необходимость получения дикислоты, и обеспечивает общий выход в 78%.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00150.**

Публикации по гранту

- [1] Krylov I.B., Vil'V.A., Terent'ev A.O., Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 92 (doi:10.3762/bjoc.11.13).
- [2] Krylov I.B., Kompanets M.O., Novikova K.V., Opeida I.O., Kushch O.V., Shelimov B.N., Nikishin G.I., Levitsky D.O., Terent'ev A.O., J. Phys. Chem. A, 2016, 120, 68 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b10722)
- [3] Krylov I.B., Terent'ev A.O. Russ. J. Org. Chem., 2015, 51, 10 (doi: 10.1134/S1070428015010029).
- [4] Terent'ev A.O., Krylov I.B., Lipatnikov A.D., Russ. J. Gen. Chem., 2014, 84, 2084 (doi: 10.1134/S1070363214110061).
- [5] Терентьев А.О., Виль В.А., Битюков О.В., Никишин Г.И., Известия АН. Сер. хим., 2014, 11, 2461 (doi: 10.1007/s11172-014-0763-8).
- [6] Terent'ev A.O., Vil'V.A., Nikishin G.I., Adam W., Synlett, 2015, 26, 802 (doi: 10.1055/s-0034-1379982).
- [7] Terent'ev A.O., Vil'V.A., Gorlov E.S., Nikishin G.I., Pivnitsky K.K., Adam W., J. Org. Chem., 2016, 81 (3), 810 (DOI: 10.1021/acs.joc.5b02233).
- [8] Terent'ev A.O., Vil'V.A., Mulina O.M., Pivnitsky K.K., Nikishin G.I., Mendeleev Commun., 2014, 24, 345 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.010).



## Закономерности импрегнации поликарбоната молекулами спинового зонда *tempo*n в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>

Голубева Е.Н., Чумакова Н.А., Кузин С.В., Громов О.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы 1 ст3, г. Москва, 119234;  
эл. почта: ser.12.08@yandex.ru

Сверхкритическая импрегнация полимеров органическими молекулами является экологически чистым способом производства перспективных биоматериалов, использующихся в фармации и косметической промышленности. В данной работе для исследования процессов импрегнации поликарбоната на основе бисфенола А (ПК, температура стеклования 415К) органическими молекулами в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> был применен метод спинового зонда. В качестве зонда использован нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (TEMPO) стабильный до 423К. Импрегнацию проводили при температурах 307К, 323К и 343К и давлениях 196, 260 и 340 бар соответственно. Для сравнения был приготовлен образец ПК, в который зонд был введён из раствора в 1,2-дихлорэтано. Все образцы были вакуумированы для удаления кислорода и остатков растворителя. Спектры ЭПР образцов были зарегистрированы при 90К. Также была зарегистрирована серия спектров ЭПР образца ПК, импрегнированного при 343К, в температурном интервале 295К-390К (рис. 1а).

В результате проведённых экспериментов было установлено, что при всех используемых условиях импрегнации зонд внедряется в матрицу ПК, находящегося при нормальных условиях в стеклообразном состоянии. Путём двойного интегрирования спектров ЭПР определено количество парамагнитных частиц, импрегнированных в полимер, и рассчитана средняя концентрация молекул зонда в приближении его равномерного распределения в исследуемой матрице. Путём анализа диполь-дипольного уширения спектров ЭПР, зарегистрированных при температуре 90К в отсутствие вращения парамагнитных молекул, была оценена локальная концентрация зондов в ПК. Сравнение локальной и средней концентрации позволяет делать выводы о равномерности распределения парамагнитных частиц. В результате было установлено, что при импрегнации ПК при 307К примесные молекулы оказываются в основном локализованными в приповерхностном слое полимера, в то время как при температурах 323К и 343К зонд распределён в ПК более равномерно.

С помощью компьютерного моделирования спектров ЭПР, зарегистрированных в температурном интервале 295К-390К, определены характеристики вращательного движения примесных парамагнитных молекул в матрице ПК. Показано, что спектры не могут быть описаны в рамках модели анизотропной броуновской диффузии. Для удовлетворительного воспроизведения формы спектров необходимо учитывать квазилибрационные движения молекул TEMPO в клетках матрицы. Выяснилось также, что для воспроизведения формы спектров необходимо учитывать распределение молекул зонда по вращательной подвижности. По данным литературы, такое распределение характерно для молекул в полимерных матрицах. В качестве иллюстрации на рисунке 1б показаны результаты моделирования двух спектров ЭПР. На рисунке 2 приведены температурные зависимости амплитуды квазилибраций и коэффициентов вращательной диффузии парамагнитных молекул TEMPO в ПК.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования метода спинового зонда для исследования закономерностей макро- и микропроцессов в тройных системах полимер - сверхкритический флюидный растворитель - органическая молекула.

T, K	$r_{cp}, \text{Å} \pm 3\%$	$r_{лок}, \text{Å}$
307	311	36±4
323	213	>70
343	123	>70

Табл. 1. Оценка среднего и локального расстояния между парамагнитными молекулами в образцах, импрегнированных при разных температурах

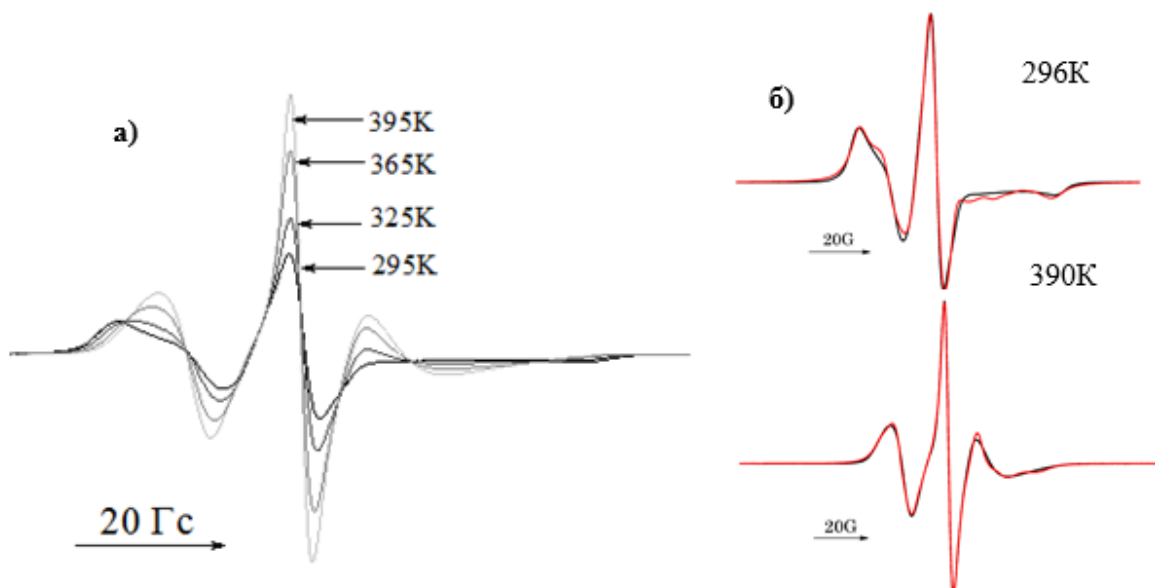


Рисунок 1. Температурная зависимость спектров ЭПР спинового зонда TEMPON в импрегнированном образце поликарбоната (а), результаты компьютерного моделирования спектров ЭПР, зарегистрированных при 296К и 390К (б).

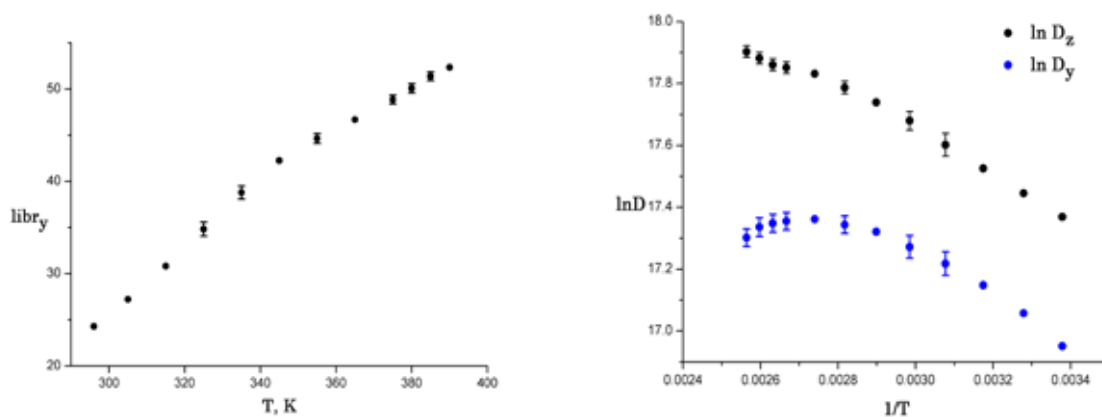


Рисунок 2. Температурная зависимость амплитуды квазилибраций (а) и коэффициентов вращательной диффузии (б) спектров ЭПР спинового зонда TEMPON в импрегнированном образце поликарбоната.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №14-33-00017.

Публикации по гранту  
 [1] E.N. Golubeva, O.I. Gromov, N.A. Chumakova, E.D. Feklichev,  
 M.Ya. Mel'nikov, V.N. Bagratashvili, Rus. J. Phys. Chem. B, 2016 (in press)

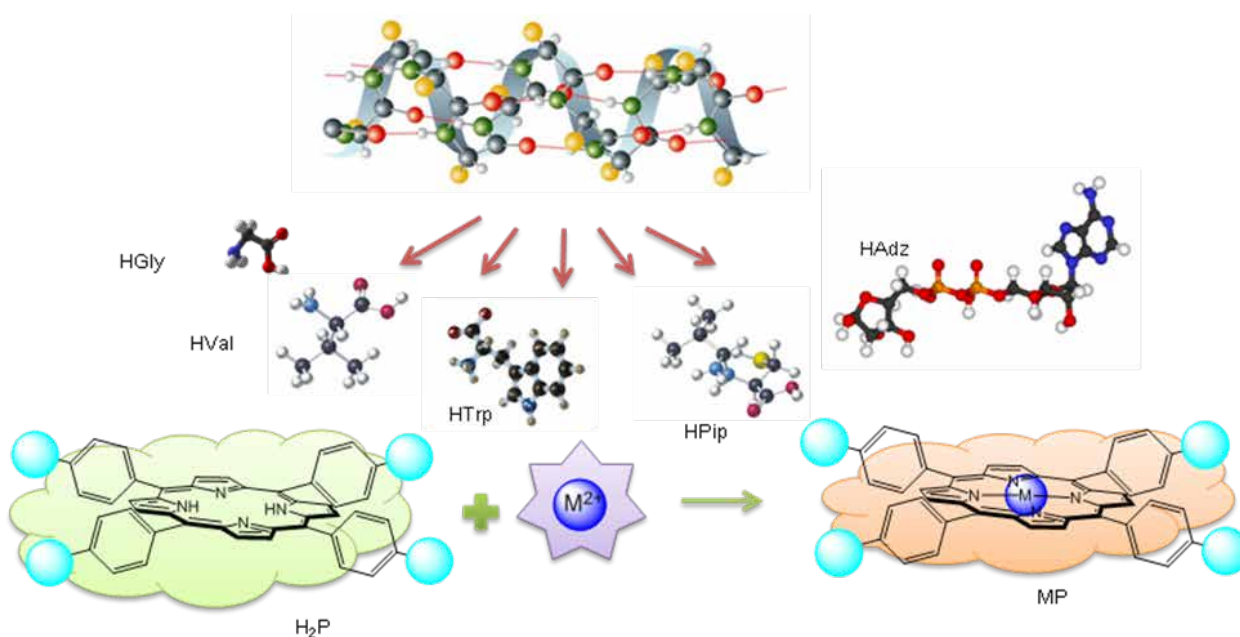
## Исследование каталитического и/или ингибиторного влияния биоактивных молекул на комплексообразование порфиринов с катионами металлов различной природы

*Куликова О.М., Жданова Д.Ю., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж.*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045,  
e-mail:ngm@isc-ras.ru.

Процессы образования и распада порфиринов металлов, определяющие их способность к существованию в живых системах и функционированию в качестве селективных рецепторов, технических катализаторов, красителей и стабилизаторов, изучаются уже на протяжении многих десятилетий. Легче всего с порфиринами взаимодействуют соли двухзарядных ионов переходных металлов, размер которых соответствует размеру полости макроцикла, но даже в этих случаях реакция образования порфирирата нередко протекает полностью лишь при нагревании или за длительное время. В первую очередь это связано с необходимостью десольватации иона металла при образовании порфиринов, повышающей энергию активации процесса. Кроме того, процесс дополнительно затрудняется исключительной жесткостью ароматического тетрапиррольного макроцикла молекулы порфирина.

На примере реакции взаимодействия тетрасульфокислот тетраарилпорфиринов ( $H_2P$ ) с хлоридами меди(II), цинка (II) и кобальта (II) в боратном буфере (pH 7.4) и диметилсульфоксиде (ДМСО), в представленной работе были изучены процессы образования металлопорфиринов в присутствии добавок аминокислот [глицина (Gly), валина (Val), лейцина (Leu) и триптофана (Trp)], пептидов [глицилглицина (GlyGly) и глицилглицилглицина (GlyGlyGly)] и аденозина.



Установлено, что в водных средах аминокислоты ускоряют процесс образования металлопорфиринов. Максимальное увеличение скорости реакции порфирина-лиганда с катионами  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  и  $Co(II)$  наблюдается при эквимолярном концентрационном соотношении соли и аминокислоты. В ряду исследованных аминокислот, каталитическая активность возрастает с увеличением их гидрофобности. Показано, что пептиды и аденозин, наоборот, оказывают ингибиторное влияние на реакцию образования металлопорфиринов. В ДМСО исследованные аминокислоты, пептиды, и нуклеозиды уменьшают скорость реакции образования металлопорфиринов, но в разной степени.

Определены кинетические параметры и возможные схемы протекающих реакций. Установлено влияние заместителей, концентрации реагентов, природы растворителей и температуры на скорость реакций комплексообразования.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №14-13-00232.

Публикации по гранту.

- [1] Чижова Н.В., Мальцева О.В., Мамардашвили Н.Ж. Журнал общей химии, 2016, 86, 1371 (doi: 10.1134/S1070363216080211).
- [2] Maltceva O., Mamardashvili G., Khodov I., Lazovskiy D., Khodova V., Krest'yaninov M., Mamardashvili N., Dehaen W. Supramolecular Chemistry, 2016, to be published. (doi:http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2016.1238473).
- [3] Mamardashvili G.M., Maltceva O.V., Mamardashvili N.Zh, Nguyen T.N., Dehaen W. Royal Society Chemistry Advances, 2015, 5, 44557 (doi:10.1039/c5ra05687j).
- [4] Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. Journal of Molecular Structure, 2015, 1099, 174 (doi: 10.1016/j.molstruc.2015.06.062).
- [5] Чижова Н.В., Звездина С.В., Каталева Ю.С., Мамардашвили Н.Ж. Журнал общей химии, 2015, 85, 838 (doi:10.1134/S1070363215050217).
- [6] Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. Журнал общей химии, 2015, 85, 1009.
- [7] Khodov I.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh, Koifman O.I. Journal of Molecular Structure, 2015, 1081, 426 (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.070).
- [8] Mamardashvili G.M., Kulikova O.M., Maltseva O.V., Koifman O.I., Mamardashvili N.Zh. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2014, 18, 1 (doi: 10.1142/S1088424614500916).
- [9] Zvezdina S.V., Mal'tseva O.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Macroheterocycles, 2014, 7, 276 (doi: 10.6060/mhc140492m).
- [10] Chizhova N.V., Maltceva O.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Zh., Macroheterocycles, 2016, в печати.

**Синтез и электрохимические свойства  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$** 

*Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Стенина И.А.<sup>2</sup>, Козина Л.Д.<sup>3</sup>, Чеканников А.А.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>1</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект 31-4, г. Москва, 119071

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН,  
Ленинский проспект 31, г.Москва, 119991

<sup>3</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,  
Москва, Ленинские горы 1  
эл. почта: tkulova@mail.ru

Общепризнано, что в настоящее время лучшими аккумуляторами являются литий-ионные аккумуляторы, имеющие максимальную энергоёмкость, достаточно длительный срок службы в широком диапазоне температур и токовых нагрузок. Такие аккумуляторы обеспечивают работу мобильных телефонов, портативных компьютеров, цифровых камер и т.п. В то же время, значительное расширение масштабов использования литий-ионных аккумуляторов ограничивается сырьевыми возможностями, а также экономическими соображениями. В этом отношении большие надежды возлагаются на ближайший возможный аналог литий-ионных аккумуляторов – натрий-ионные аккумуляторы. Содержание натрия в литосфере почти на три порядка превышает содержание лития. Мировые цены на основное сырьё для литий-ионных аккумуляторов – карбонат лития – в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия. По оценкам большинства экспертов, натрий-ионные аккумуляторы будут работать при более низких напряжениях (около 2,5 В), чем литий-ионные, что обеспечит повышение их стабильности и безопасности. Поскольку удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов будет уступать аналогичному показателю литий-ионных аккумуляторов, основными сферами их применения могут стать стационарные устройства, например, в интеллектуальных энергосетях. Основные проблемы на пути создания натрий-ионных аккумуляторов сводятся к выбору функциональных электродных материалов [1].

В качестве анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов могут быть использованы титансодержащие материалы  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Преимуществом последнего является более высокая ионная проводимость.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки  $a=8,571\text{Å}$ ;  $b=3,804\text{Å}$ ;  $c=9,135\text{Å}$ ;  $\beta=101,57^\circ$  (простр.гр.  $P21/m$ ). Его слоистая структура образована зигзагообразными слоями октаэдров  $\text{TiO}_6$ , а ионы натрия расположены в межслоевом пространстве и могут свободно перемещаться в нем. Титанат натрия может обратимо интеркалировать два иона  $\text{Na}^+$  при среднем потенциале 0.3 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ), при этом его теоретическая ёмкость составляет 200 мАч/г. Основным способом его получения является твердофазный синтез, однако  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  может быть также получен гидротермальным и золь-гель методами.

В рамках настоящего проекта был определен оптимальный метод синтеза титаната натрия состава  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с целью получения материала с высокой ионной подвижностью и высокими электрохимическими характеристиками. Для получения титаната натрия использовали гидротермальным, твердофазным и золь-гель методы, а также метод соосаждения. На рентгенограмме образца, полученного методом соосаждения и отожженного при 1173 К, присутствуют рефлексы, как целевого титаната натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , так и  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , причем со значительным преобладанием последнего. Образец, полученный гидротермальным методом, также представляет собой смесь различных титанатов натрия состава  $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Причем в полученном образце присутствует значительное количество аморфной фазы, а содержание фазы целевого титаната относительно невелико. Образцы  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , полученные при 1073 К твердофазным методом из «обычного» диоксида титана и золь-гель методом представляют собой прутки с максимальной длиной 4–6 мкм и средней толщиной 0.8 мкм. Морфология образцов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , полученных при 1073 К из мезопористого диоксида титана была подобна морфология титаната натрия, полученного из

«обычного» диоксида титана, однако размер частиц был заметно меньше (400-1000 нм).

Электрохимическая емкость титаната натрия, синтезированного при 1073 К из мезопористого диоксида титана, составила около 150 мАч/г на первом цикле. В этом случае на зарядно-разрядной кривой регистрируются четкие площадки, отражающие внедрение (10-20 мВ) и экстракцию (около 300 мВ) ионов натрия, а также площадки, отражающие необратимые процессы, связанные с восстановлением электролита: слабовыраженное плато в области потенциалов 1.5 В и продолжительное плато в области потенциалов (0.5 – 0.7В). Необратимая емкость первого цикла титаната натрия, полученного при 1073 К из мезопористого оксида титана, составила около 100 % от обратимой емкости.

Данные потенциодинамических исследований титаната натрия хорошо согласуются с результатами их гальваностатических исследований. Так на катодной ветви циклической вольтамперограммы первого цикла регистрируются 2 необратимых пика: первый слабовыраженный пик - в области потенциалов около 2 В и второй четкий пик в области потенциалов около 0.5 В. Необратимые пики связаны с восстановлением электролита и образованием твердоэлектролитной пленки на поверхности электрода. Катодный пик в области потенциалов 10-20 мВ соответствует внедрению ионов натрия в  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , ответный анодный пик в области потенциалов 340 мВ отражает экстракцию ионов натрия.

Необратимая емкость первого цикла составила около 100 % от обратимой емкости. Обратимая емкость при потенциодинамическом циклировании составила 127, 79 и 49 мАч/г для первого, второго и третьего циклов, соответственно. Столь сильная деградация, зарегистрированная при циклировании, несомненно, связана со свойствами твердоэлектролитной пленки, формирующейся на поверхности  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при катодной поляризации.

Таким образом, среди рассмотренных методов синтеза титаната натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (гидротермальный, твердофазный, золь-гель и метод соосаждения), оптимальным является твердофазный синтез с использованием мезопористого диоксида титана, который обеспечивает получение однофазного продукта, характеризующегося высокой электрохимической емкостью. Использование твердофазного синтеза позволяет значительно уменьшить конечную температуру отжига и получить материал с малым размером частиц.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-00024.

Публикации по гранту

[1] Скундин А.М., Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л. Успехи химии, 2016, в печати.

[2] Stenina I. A., Kozina L. D., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A., and Yaroslavtsev A. B. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016, Vol. 61, No. 10, pp. 1235–1240. (doi: 10.1134/S003602361610020X).

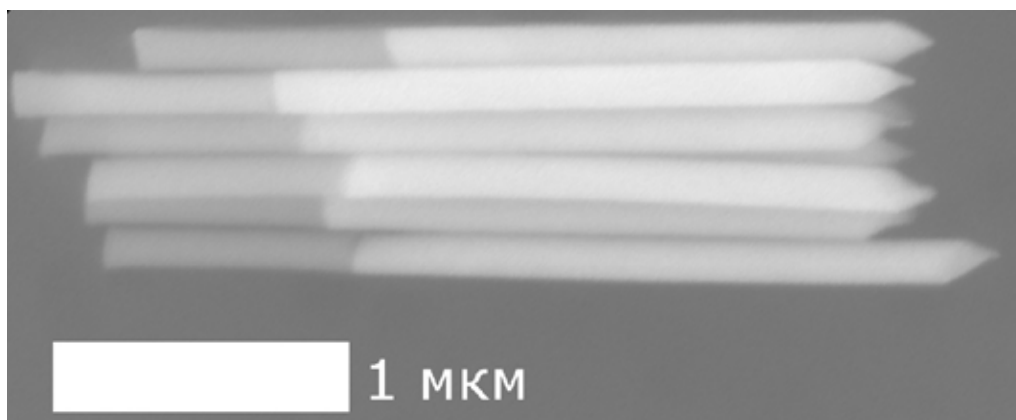
## Самодвижущиеся коллоидные частицы на основе сегментированных нанонитей

*Кушнир С.Е., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Яковлев М.В., Напольский К.С.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, 119991;  
эл. почта: kushnirsergey@gmail.com

Активные коллоиды, находящиеся в неравновесном термодинамическом состоянии вследствие воздействия внешних электрических или магнитных полей, света, химических реакций или гидродинамических сдвиговых течений, представляют собой достаточно сложный объект, и их исследование находится на ранней стадии. Интересным примером активных коллоидов являются самодвижущиеся частицы. Такие частицы могли бы стать своеобразными моторами для микроскопических устройств, осуществляющих различные полезные функции, например, доставку лекарств к заданным клеточным целям или сборку микроскопических машин. Нитевидные наноструктуры, состоящие из двух и более сегментов на основе каталитически активных (Pt, Au, Rh), оптически активных (Ag, Au, Cu) и ферромагнитных (Fe, Co, Ni) материалов, представляют собой один из вариантов практической реализации самодвижущихся частиц. Движение таких наноструктур вызвано возникновением электрофоретических потоков, появляющихся при разложении  $H_2O_2$  на каталитически активных сегментах структуры.

Сегментированные наностержни были получены путём темплатного электроосаждения с использованием в качестве матрицы пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА). Матрицы АОА получали анодированием в 0,3 М щавелевой и 0,1 М ортофосфорной кислотах при температуре 0–5 °С и постоянных напряжениях 120 и 185 В, соответственно. Диаметр пор составлял 150 и 245 нм. В результате электрохимического осаждения из раствора, содержащего 0,01 М  $Na_3[RhCl_6]$  и 0,5 М NaCl при постоянном потенциале осаждения  $E_d = -0,3$  В в матрицах АОА получали нанонити Rh [1]. Золотые сегменты формировали методом электрокристаллизации Au из цитратного электролита золочения марки 04-3Г производства НПП «Экомет». Удаление золотого слоя, напыляемого в качестве токосъёмника проводили в 4 М растворе  $Br_2$  в метаноле, матрицу АОА растворяли в 3 М водном растворе NaOH. Таким образом были получены наностержни различной длины, состоящие из двух сегментов: Au и Rh (см. рис. 1), длина которых варьировалась с помощью кулонометрического контроля процесса электроосаждения. В результате изучения траекторий наностержней в воде и водных растворах  $H_2O_2$  были определены их параметры движения.



**Рис. 1.** Микрофотография наностержней, состоящих из двух сегментов: Au (белые сегменты) и Rh (серые сегменты).

В рамках научно-исследовательского проекта по получению сегментированных нанонитей были исследованы особенности формирования активных коллоидных частиц и их свойства. Отдельное внимание было уделено изучению структуры пористых матриц АОА [2], темплатному электроосаждению нанонитей Rh [1], Co [3], Cu [4] и Fe [5], а также разработке метода перевода коллоидных частиц из водных растворов в органические растворители [6].

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00809.**

Публикации по гранту

- [1] Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S., *Electrochim. Acta*, 2015, 155, 466 (doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.073).
- [2] Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Eliseev A.A., Hermida-Merino D., Petukhov A.V., Napolskii K.S., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 19698 (doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05268).
- [3] Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Vedenev A.S., Napolskii K.S., *J. Surf. Invest.*, 2016, 10, 548 (doi: 10.1134/S1027451016030113).
- [4] Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S., *Electrochim. Acta*, 2016, отправлена в редакцию.
- [5] Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S., Kiseleva T.Yu., Sergueev I., Herlitschke M., Napolskii K.S., Eliseev A.A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2016, отправлена в редакцию.
- [6] Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Kushnir A.E., Kocherginskaya P.B., Kazin P.E., Napolskii K.S., *RSC Adv.*, 2016, отправлена в редакцию.



## Метилен-бис-(1-окси-1-триазен-2-оксиды) и их изомерные аналоги – вещества потенциального двойного назначения

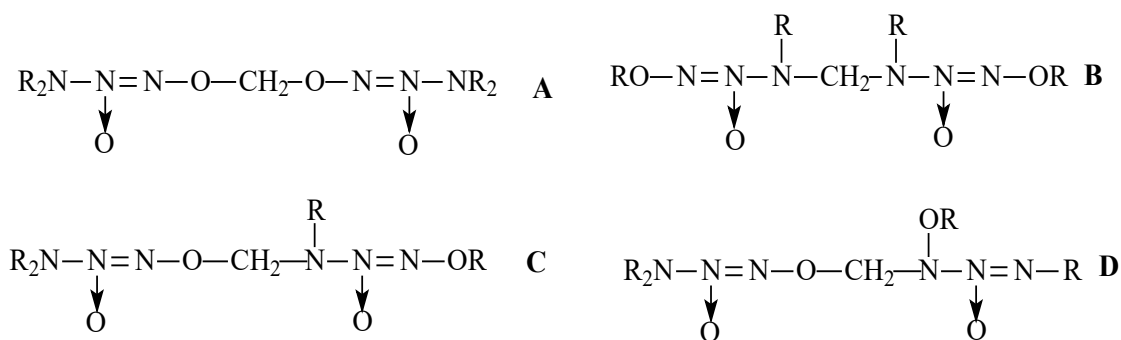
*Лукьянов О.А., Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: L120e@ioc.ac.ru

Оксид азота — NO — является одним из универсальных и необходимых регуляторов функций клеточного метаболизма в живых организмах. В настоящее время известен достаточно широкий круг химических соединений, способных исполнять роль генераторов оксида азота в организме млекопитающих. В то же время ведутся интенсивные работы по поиску новых соединений, способных генерировать оксид азота в среде живых организмов. В последние годы в этом плане эффективно исследуются производные 1-окси-1-триазен-2-оксидов. При этом наблюдается стремительный рост публикаций, посвященный различным производным этого класса. Целый ряд соединений указанного типа проходит стадии углубленного биологического изучения или предклинического исследования. Они рассматриваются как потенциальные лекарственные средства при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, почек, легочной недостаточности, онкологических заболеваниях, диабете.

Вместе с тем соединения указанного типа содержат 1-окси-1-триазен-2-оксидный фрагмент который, как и в нитраминах (представители которых - гексоген и октоген - являются самыми мощными штатными взрывчатыми веществами) содержит два атома активного кислорода. А по расчетной оценке энтальпия образования окситриазеноксидной группы превосходит нитраминную. Эти обстоятельства открывают перспективу синтеза в ряду 1-окси-1-триазен-2-оксидов новых высокоэнергоемких соединений.

Нами были разработаны методы синтеза метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов) и их изомерных аналогов, т.е. соединений, содержащих в составе одной молекулы два структурных фрагмента 1-окси-1-триазен-2-оксида, разделенных метиленовым звеном. При этом, в зависимости от порядка объединения окситриазен-N-оксидных фрагментов, синтезировались соединения следующих четырех, ранее неизвестных, типов (содержащих одинаковые или различные заместители R, в том числе β-гидроксиэтильные): А, В, С, D:



Строение этих соединений установлено на основании элементного анализа и спектральных характеристик (в том числе в результате анализа, в ряде случаев, двумерных спектров ЯМР NOESY). По физическим свойствам соединения типа А в своем большинстве - вполне устойчивы кристаллические вещества с невысокими температурами плавления. Остальные вещества представляют собой маслообразные продукты. Соединения указанных типов представляют потенциальный интерес в качестве доноров оксида азота в среде живых организмов, т.е. соединений с полезной фармакологической активностью. Некоторые из этих соединений могут представить интерес как потенциальные энергоемкие соединения или как полупродукты для синтеза таковых.

Полученные результаты полезны в первую очередь для обоснованного выбора направлений синтеза новых высокоэффективных соединений в ряду 1-окси-1-триазен-2-оксидов, способных представить практический интерес.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-50-00126.**

Публикации по гранту:

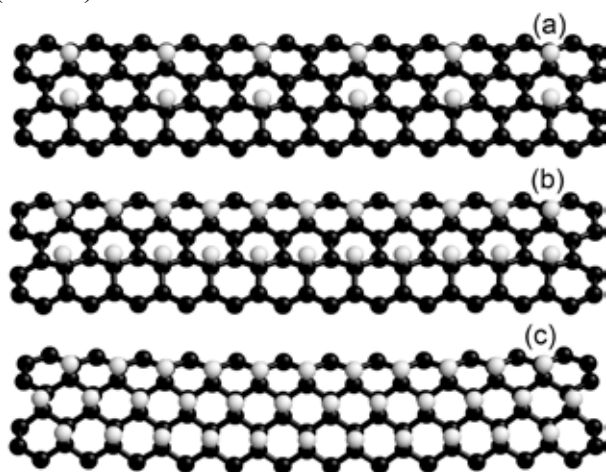
- [1]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2015, № 5, стр. 1057-1061
- [2]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2015, № 11, стр. 2706-2711.
- [3]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2015, № 11, стр. 2712-2717.
- [4]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2015, № 12, стр. 2851-2856.
- [5.]. Похвиснева Г. В., Терникова Т. В., Смирнов Г. А., Гордеев П. Б., Никитин С. В., Лукьянов О. А., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.
- [6.]. Похвиснева Г. В., Терникова Т. В., Смирнов Г. А., Гордеев П. Б., Никитин С. В., Лукьянов О. А., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.
- [7.]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.
- [8.]. Смирнов Г.А., Гордеев П.Б., Никитин С.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Известия АН. Сер. хим., 2016, в печати.

## Модель односторонне гидрированной наноленты графена

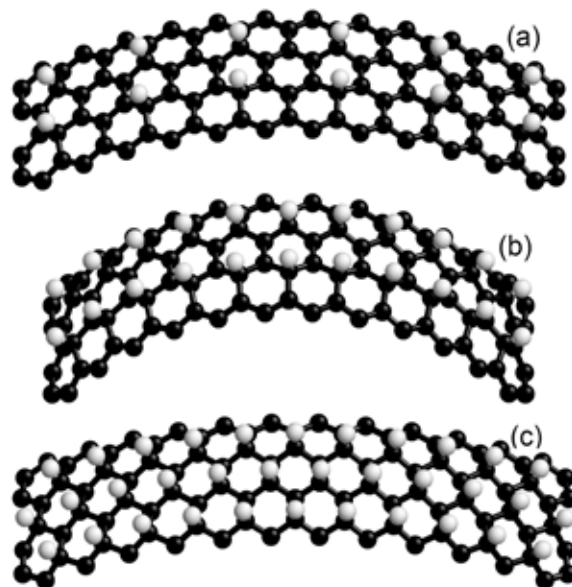
Савин А.В., Мазо М.А.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991; эл. почта: mazo@polymer.chph.ras.ru

В настоящее время большой интерес вызывают различные производные графена (гексагонального монослоя атомов углерода), такие как графан (полностью насыщенный с обеих сторон водородом монослой графена) и графон (монослой графена насыщенный водородом только с одной стороны). Главной особенностью листа графена является неэквивалентность его сторон, что должно проявляться в структуре его основного (свернутого) состояния. Для анализа структуры и динамики при различных температурах нанолент графена и других нанолент углерода с разной степенью насыщения водородом сторонами, предложена молекулярно-динамическая модель, в которой учитываются деформации валентных связей, валентных и торсионных углов, а также невалентные ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия атомов листа. С использованием данной модели найдены основные состояния нанолент. Показано, что прямоугольные фрагменты, химически модифицированные только с одной стороны графена, находящиеся на подложке из бесконечного плоского листа графена образуют плоский монослой с атомами водорода расположенными на стороне листа не соприкасающейся с подложкой (Рис. 1). Лист, не взаимодействующий с подложкой, всегда принимает выпуклую форму с внешней стороной с присоединенными атомами водорода (Рис. 2).



**Рис. 1.** Структуры нанолент графена с разной плотностью присоединенных атомов водорода на подложке плоского листа графена: (а) лента  $C_{100}H_{12}$ ; (b) –  $C_{100}H_{22}$ ; (c) –  $C_{100}H_{34}$ .

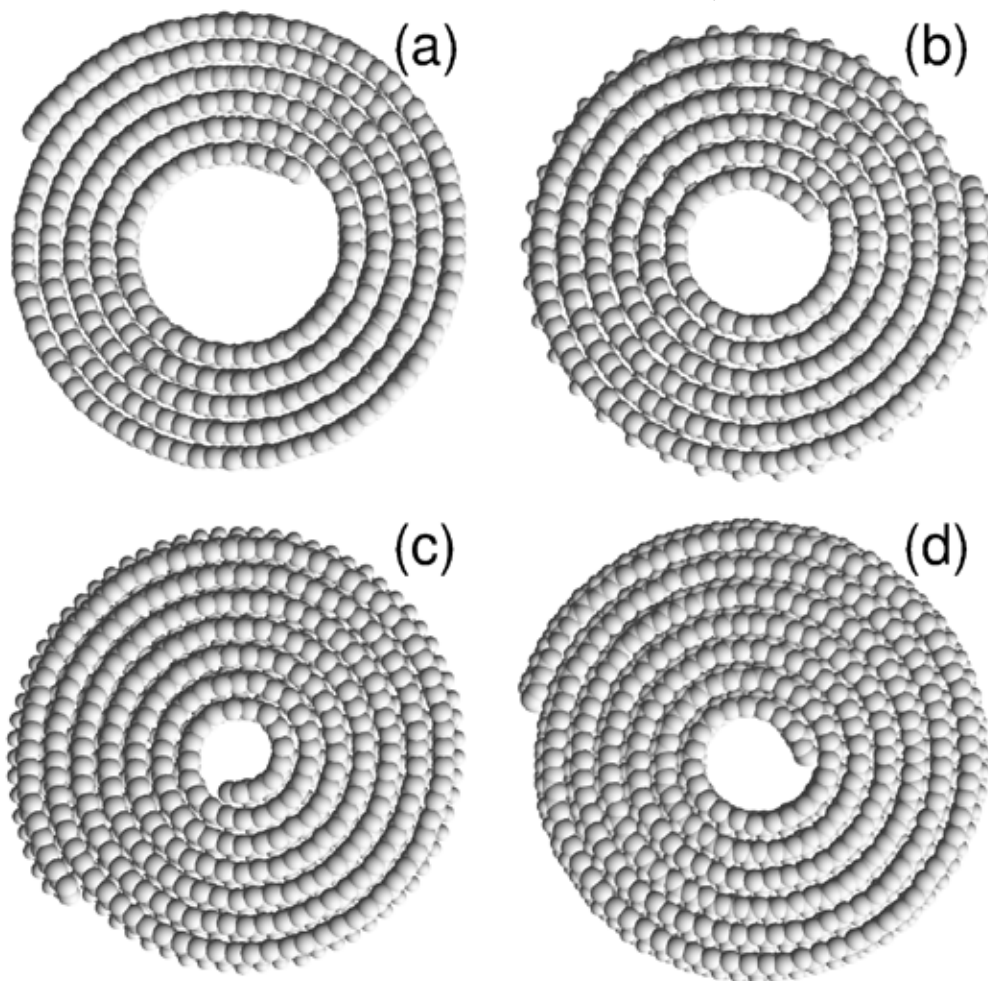


**Рис. 2.** Структуры свободных (не взаимодействующих с подложкой) нанолент графена: (а) лента  $C_{100}H_{12}$ ; (b) –  $C_{100}H_{22}$ ; (c) –  $C_{100}H_{34}$ .

Численное моделирование динамики плоских листов показало, что структура листа графена при  $T < 900\text{K}$  устойчива к тепловым колебаниям – атомы водорода не переходят с одной стороны листа на другую (переход одного атома должен давать энергетический выигрыш в  $0.23\text{эВ}$ ). Переход становится возможным, только если не учитывать ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов водорода с атомами углерода.

Неоднородность сторон длинных нанолент приводит к их быстрому сворачиванию в рулонные структуры (Рис. 3). Наноленты графена на подложке имеют плоскую структуру. При её отделении от подложки нанолента начинает изгибаться, её края сближаются и дальше нанолента быстро сворачивается в рулон имеющей в поперечном сечении структуру спирали Архимеда (наноленты

длины 24.4 нм сворачиваются в рулон за время ~



**Рис. 3.** Рулоны нанолент длины 73.6 нм (вид сбоку): (а) – для наноленты графена  $C_{2404}$ , (b), (c), (d) – для нанолент графенов  $C_{2404}H_{300}$ ,  $C_{2404}H_{598}$  и  $C_{2404}H_{898}$ , фрагменты которых представлены на рис. 1 и 2 (а), (b) и (с) соответственно.

Самосборка в рулоны нанолент графена объясняет образование рулонных структур при использовании гидротермального метода получения углеродных нанотрубок, при котором разогретый до температуры 800-900 С поликристаллический графит опускают в сосуд с дистиллированной водой комнатной температуры. Здесь должно происходить одностороннее гидрирование внешних плоских слоев графита и образование из них рулонов при их отделении от кристалла.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10302.

## Энантиселективный «электронный язык»: миф или реальность

*Майстренко В.Н., Сидельников А.В.*

Башкирский государственный университет, улица Заки-Валиди, 32, г.Уфа, 450076;  
эл. почта: V\_maystrenko@mail.ru

Создание энантиселективных химических сенсоров - одна из основных задач современной аналитической химии. Применение вольтамперометрических сенсоров для контроля качества и идентификации оптически активных биологически активных соединений и лекарственных средств в настоящее время носит ограниченный характер. Во многом это обусловлено недостаточной селективностью и чувствительностью электрохимических методов, ограниченным числом определяемых компонентов (для энантиселективного анализа они практически не применяются). Вместе с тем, развитие мультисенсорных технологий, исследования и разработки в области химически модифицированных электродов и хеометрики позволяют рассматривать их как перспективное направление по созданию высокоэффективных аналитических методов для идентификации биологически активных веществ и лекарственных препаратов, содержащих оптически активные соединения.

Универсальных электрохимических сенсоров как и способов их изготовления не существует из-за сложности молекулярного распознавания отдельных энантиомеров. Каждый электрод имеет свою область распознавания, часто ограниченную одним конкретным соединением. Именно поэтому электрохимические сенсоры мало используются для определения оптических изомеров биологически активных соединений по сравнению с хроматографическими методами. Однако в ряду родственных оптически активных соединений для электродов с различными селекторами можно ожидать проявления близких электрохимических характеристик, отличающихся величиной аналитического сигнала. Это обеспечивает условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования мультисенсорных вольтамперометрических систем типа «электронный язык». Последние позволяют не только определять количественное содержание оптически активных соединений, но идентифицировать качественный состав и природу анализируемых объектов. Указанные системы в литературе не описаны и не использовались ранее для распознавания оптически активных соединений.

В представленном докладе рассмотрены особенности иммобилизации оптически активных селекторов на поверхности стеклоуглеродных, золотых и угольно-пастовых электродов, вопросы электронного переноса и распознавания в энантиселективных вольтамперометрических сенсорах с различными селекторами (урацил и его производные, электропроводящие полимерные пленки с молекулярными отпечатками, хитозаны и др.), оценены возможности хеометрических методов обработки многомерных данных в мультисенсорных системах типа «электронный язык» и конкретных устройств для экспрессной идентификации оптически активных соединений и контроля лекарственных средств. Такие устройства представляют интерес не только для химического анализа, но и при создании портативных приборов для экспрессного контроля лекарственных препаратов. Большое внимание в докладе уделено мультисенсорному подходу и хеометрической обработке экспериментальных данных при решении задач распознавания оптических изомеров. Следует еще раз заметить, что ранее подобная методология применялась только для определения лекарственных средств, не требующих применения энантиселективных вольтамперометрических сенсоров.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10257.

## Получение халькогенидных и нитридных лантаноидных наночастиц как эффективных люминесцентных и фотовольтаических материалов

*Малеев А.А., Бурин М.Е., Фагин А.А., Кузьяев Д.М., Пушкарев А.П., Бочкарев М.Н.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тropicина 49, г. Нижний Новгород, 603137, эл. почта: maleev@iomc.ras.ru

За последние два десятилетия большое внимание уделяется синтезу и исследованию органических и неорганических материалов, включая молекулярные соединения, наночастицы и квантовые точки, обладающих оптоэлектронными свойствами. Наноструктурные материалы представляют значительный интерес, поскольку занимают промежуточное положение между массивными и молекулярными материалами, что позволяет их применять в различных областях оптоэлектроники и биомедицины. Наноструктурированные халькогениды и нитриды лантаноидов относятся к числу труднодоступных объектов, вследствие чего их оптоэлектронные свойства практически не изучены, несмотря на значительные потенциальные возможности.

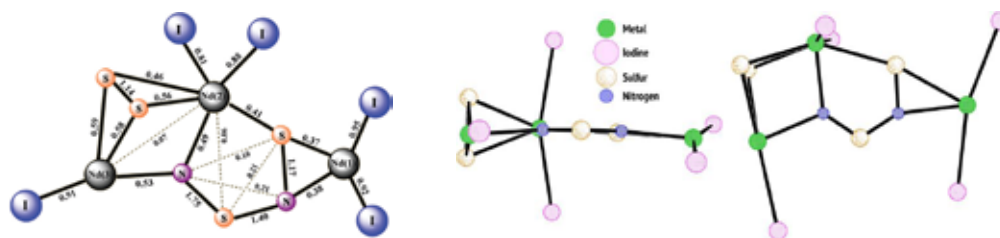
В рамках настоящего проекта разработаны методики синтеза новых прекурсоров для получения наночастиц халькогенидов трехвалентных лантаноидов – дихалькогендифенилфосфинатные комплексы Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er (Рис. 1а) и галогендисленендифенилфосфинатные комплексы Ho( $\text{Se}_2\text{PPh}_2$ )<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>2</sub>, Tm( $\text{Se}_2\text{PPh}_2$ )<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>2</sub>, Yb( $\text{Se}_2\text{PPh}_2$ )<sub>2</sub>I(THF)<sub>2</sub> (Рис. 1б). Впервые синтезированы халькогенфосфинатные комплексы двухвалентного европия Eu( $\text{X}_2\text{PPh}_2$ )<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (X = S, Se) (Рис. 1в).



**Рис. 1.** Молекулярное строение: **а)**  $\text{Y}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3\text{THF}$ ; **б)**  $\text{Ln}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_2\text{X}(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ); **в)**  $\text{Eu}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_2(\text{DME})_2$ .

Термолизом продуктов в гексадецилаmine при температуре 320°C получены наночастицы EuS размером 40 – 60 нм. Размер частиц EuSe составил более 400 нм. В отличие от соединений Eu термолиз  $\text{Sm}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3(\text{THF})_2$  приводит к полиселениду самария состава  $\text{SmSe}_{1,9}$ .

Для получения иодид-нитридов лантаноидов ( $\text{I}_2\text{Ln}$ )<sub>3</sub>N ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) использовались разработанные участниками проекта методы: 1) нагревание диодида  $\text{NdI}_2$  в атмосфере  $\text{N}_2$  при температуре 630°C и 2) взаимодействие нитрида  $\text{LnN}$  с  $\text{I}_2$  в среде ТГФ или ДМЭ в ультразвуковой ванне при 60°C. Исследование реакционной способности полученных нитридов показало, что комплексы, полученные разными методами, в реакциях с серой приводят к различным продуктам. Так, взаимодействие ( $\text{I}_2\text{Nd}$ )<sub>3</sub>N или ( $\text{I}_2\text{Dy}$ )<sub>3</sub>N, полученных по методу (1), с  $\text{S}_8$  в среде ТГФ приводит к образованию необычного трехъядерного комплекса общей формулы  $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ) (Рис. 2). Следует отметить, что полученные соединения не имеют аналогов среди производных непереходных, d переходных и f переходных металлов.

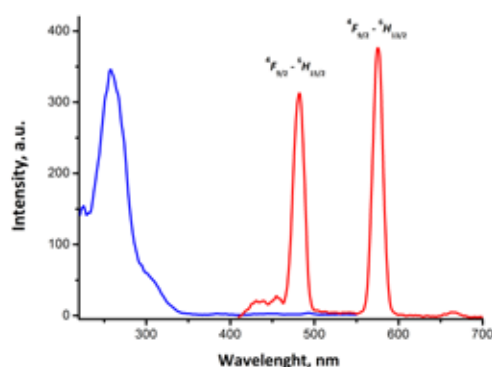


**Рис. 2.** Молекулярное строение  $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ).

Найдено, что  $\text{Ln}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{Tm}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}(\text{THF})_2$  при УФ возбуждении генерируют металл-центрированную эмиссию средней интенсивности, характерную для соответствующего иона лантаноида:  $\text{Nd}^{3+}$  (910, 1066, 1350 нм),  $\text{Sm}^{3+}$  (565, 600, 647, 707 нм),  $\text{Tm}^{3+}$  (1455 нм). Расчетами в рамках теории Джадда-Офельта найдено время жизни возбужденного состояния ионов Nd, Sm и Tm в указанных комплексах: 193 мкс для Nd, 1.9 мс для Sm и 424 мкс для Tm. Квантовый выход ФЛ комплекса  $\text{Sm}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{THF})_2$  составил 1.9%.

Исследование термораспада  $\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$  показало, что термолит комплекс при 150-240°C дает сложную смесь продуктов, среди которой методом масс-спектрометрии идентифицированы ТГФ, иодистый изобутилен, дииодбутан,  $\text{H}_2\text{S}$ , HI,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CS}_2$ , тиофен, тетрагидроотиофен,  $\text{S}_3\text{N}_6$ ,  $\text{S}_3\text{N}_5$ . Реакции с субстратами различной природы характеризуются большой сложностью и многообразием продуктов, часто трудно разделимых. Исключение – реакция с фенантролином, приводящая к частичному замещению ТГФ:  $\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_4(\text{Phen})_3$ . Обработка комплекса ацетонитрилом при 20°C дает  $\text{NdI}_3(\text{CH}_3\text{CN})$ ,  $\text{NdIS}_2(\text{CH}_3\text{CN})$  и  $\text{NdI}(\text{S}_2\text{N}_2)$ . Аналогичные продукты получены в реакции с  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ . В продуктах реакции с PhI (THF, 20°C) найдены  $\text{NdI}_3(\text{THF})_3$ ,  $\text{INdS}_2(\text{THF})_3$ ,  $\text{S}_8$ . Из реакции с  $\text{CO}_2$  (1 атм, ТГФ, 20°C, ультразвук) выделен  $\text{NdI}_3(\text{THF})_3$ ,  $\text{S}_8$  и продукт, содержащий в ИК спектре сильную полосу группы CO при 1520  $\text{cm}^{-1}$  (в настоящее время идентифицируется). Реакция с  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$  дает трудно разделимую смесь не идентифицированных продуктов. С белым фосфором,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  и  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  комплекс не реагирует (ТГФ, 60°C).

Комплекс  $\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$  люминесцентно не активен. Диспрозиевый аналог  $\text{Dy}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$  при возбуждении УФ светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$ ) показал характерную для ионов  $\text{Dy}^{3+}$  эмиссию в виде двух полос при 482 и 575 нм (Рис.3). Мономодальный характер кривой затухания ФЛ показывает, что из трех ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в молекуле люминесцирует только один.



**Рис. 3.** Спектр возбуждения и ФЛ  $\text{Dy}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01158.

Публикации по гранту

[1] Balashova T.V., Pushkarev A.P., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Grishin I.D., Bochkarev M.N., J. Organomet. Chem., 2015, 777, 42 (doi: dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.11.024).

[2] Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Balashova T.V., Bochkarev M.N., Synth.Met., 2015, 203, 117 (doi: dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.030).

[3] Fagin A.A., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Shestakov A.F., Pushkarev A.P., Balashova T.V., Maleev A.A. and Bochkarev M.N., Dalton Trans., 2016, 45, 4558 (doi: 10.1039/c5dt04742k).

## Формирование и каталитические свойства нанесенных Pd-Cu наносистем в реакциях жидкофазного гидрирования

Марков П.В., Брагина Г.Н., Рассолов А.В., Баева Г.Н., Машковский И.С., Ткаченко О.П., Стахеев А.Ю.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
st@ioc.ac.ru

В последние несколько лет биметаллические Pd-M катализаторы получают все более широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленности в силу своей высокой активности, селективности и термической стабильности. Существенным достоинством подобных систем является возможность варьирования каталитических свойств в широких пределах введением второго компонента, поэтому в настоящее время активно разрабатываются новые методы синтеза, позволяющие получать биметаллические частицы заданной формы и состава. В этом отношении биметаллические ацетатные комплексы двухвалентного Pd с добавками двух- и/или трехвалентных 3d- и 4f- металлов представляют интерес в качестве предшественников активного компонента. Главное преимущество данных соединений – наличие в исходной структуре комплекса атомов двух металлов, прочно связанных между собой ацетатными мостиками, что позволяет получать биметаллические нанокластеры в структуре конечного катализатора.

В настоящей работе  $\text{PdCu}(\text{AcO})_4$  и  $\text{PdCu}_2(\text{AcO})_6$  комплексы были использованы для приготовления Pd-Cu нанесенных катализаторов жидкофазного гидрирования алкинов различного строения. Данная реакция имеет фундаментальное значение, поскольку позволяет получать *цис*- и *транс*-алкеновые «полуфабрикаты» для реакций тонкого органического синтеза. Различное соотношение Pd и Cu компонентов в исходных комплексах позволило оценить влияние этого параметра на каталитические характеристики синтезированных образцов. В качестве субстратов были выбраны дифенилацетилен (98%), фенилацетилен (98%) и 1-фенил-1-пропин (99%) (все производства «Aldrich»).

Использование биметаллических Pd-Cu ацетатных комплексов позволило получить однородные Pd—Cu наночастицы с кубической гранецентрированной структурой, нанесенные на различные подложки. При этом состав биметаллических частиц определяется соотношением Pd:Cu в исходном комплексе, что было подтверждено методами EXAFS и XRD. Дополнительное свидетельство образования биметаллических частиц Pd—Cu получено методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO. Также установлено, что на состав образующихся частиц оказывают значительное влияние условия предварительной активации катализаторов. Так, в образце, не прошедшем предварительное прокаливание перед восстановлением, образуются более однородные по составу Pd—Cu частицы, тогда как прокаливание приводит к образованию монометаллических частиц, либо частиц с пониженным содержанием меди. Это может быть объяснено сохранением структуры исходного комплекса на всех стадиях приготовления катализатора вплоть до формирования биметаллических частиц в ходе водородного восстановления без предварительной термообработки.

Синтезированные Pd—Cu катализаторы, не прошедшие предварительное прокаливание, проявляют существенно более высокую селективность в сравнении с монометаллическими образцами. Кроме того, введение меди приводит к значительному снижению скорости нежелательного гидрирования образующихся целевых олефинов. В результате максимальный выход целевого продукта на биметаллических катализаторах Pd—Cu увеличивается от 78-82 до 93-96%. Благодаря формированию биметаллических Pd-Cu частиц происходит увеличение селективности по целевому олефину в гидрировании как внутренних, так и терминальных алкинов. Максимальные значения селективности получены для образца с соотношением Pd:Cu = 1:2. Большой интерес представляет тот факт, что каталитические характеристики Pd-Cu систем сопоставимы с характеристиками катализатора Линдлара, что делает их возможной альтернативой коммерческому образцу.



Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А.С. Кашина за исследование образцов методом электронной микроскопии, а также проф. М.Н. Варгафтिका (ИОНХ РАН) и к.х.н. И.А. Якушева (ИОНХ РАН) за предоставленные образцы биметаллических ацетатных комплексов.

**Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант №16-13-10530).**

Публикации по гранту

[1] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

[2] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 617. DOI: 10.1134/S002315841605013.

[3] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 625. DOI: 10.1134/S0023158416050141.

[4] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Murzin V.Yu, Zubavichus Ya.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

## Фторсодержащие *N,N'*-диарилимидазолиевые соли – новые несимметричные ННС-лиганды для металлокомплексного катализа

*Масоуд С.М., Топчий М.А., Акмалов Т.Р., Воробьева Д.В., Осипов С.Н.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119991; эл. почта: skh.masoud@gmail.com

В настоящее время *N*-гетероциклические карбены (ННС) широко используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Среди них наиболее привлекательными оказались ННС несимметричного строения, позволяющие быстро осуществлять тонкую настройку каталитических свойств в разнообразных металлокатализируемых процессах. Так, например, введение экранирующей группы большого объема, хиральной группы или дополнительного анионного центра на один из атомов азота способно существенно повысить стабильность металлокомплекса, а также значительно улучшить его каталитическую активность и селективность действия.

С другой стороны, известно, что введение фторалкильных группировок в органические молекулы, как правило, существенным образом меняет основные химические характеристики, например, кислотность/основность соседних функциональных групп, способность к образованию водородных связей, распределение электронной плотности, что в итоге приводит к полезным свойствам, таким как, повышенная липофильность или химическая стабильность.

Нами разработан эффективный метод синтеза *N,N*-диарилимидазолиевых солей несимметричного строения, содержащих гексафторизопропалкоксигруппу  $[(CF_3)_2(OR)C-]$  в *орто*-положении одного из арильных заместителей. Метод основан на простой синтетической последовательности, ключевой стадией которой является конденсация фторсодержащего анилина с легко доступным тетрафторборатом *N*-мезитилоксазолина (соль Фюрстнера), и позволяет быстро получать разнообразные несимметричные предшественники ННС-карбенов с объемным фторсодержащим заместителем. Последние легко образуют устойчивые комплексы с металлами переходной группы и обладают высокой растворимостью в промышленно важных алкановых растворителях [1-3].

Будут представлены результаты исследования каталитической активности новых комплексов в наиболее значимых реакциях кросс-сочетания, а также метатезиса олефинов.

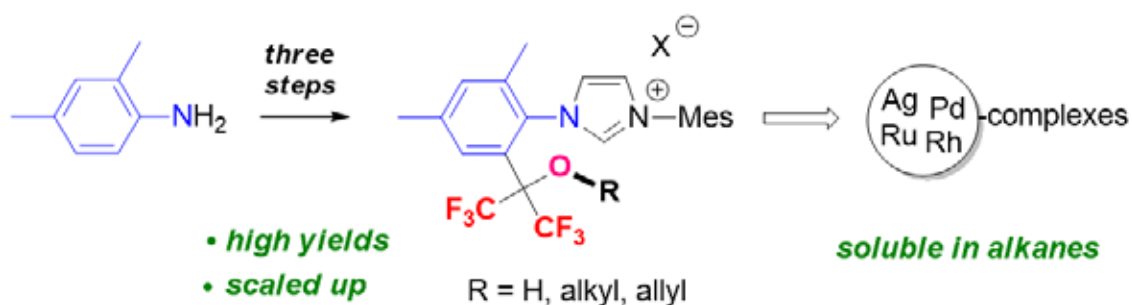


Схема 1.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10364.

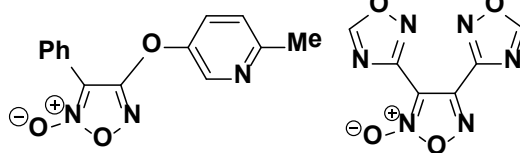
Публикации по гранту

[1] M.A. Topchiy, M.A. Zotova, S.M. Masoud, A.K. Mailyan, I.V. Ananyev, S.E. Nefedov, S.N. Osipov, *Organometallics*, 2016, submitted.

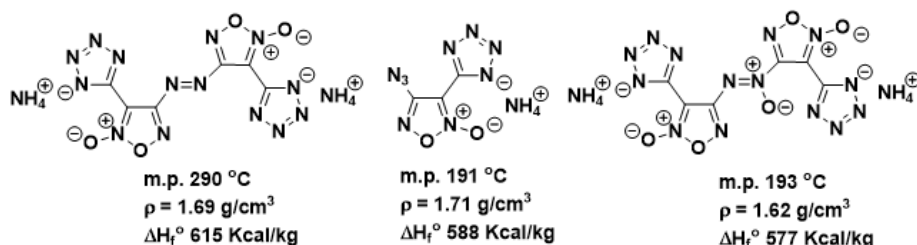
[2] S.M. Masoud, A.K. Mailyan, A.S. Peregodov, C. Bruneau, S.N. Osipov, *Mendeleev Commun.*, 2016, 6, accepted.



## Высокая цитотоксическая активность



## Высокоэнергетические соединения



**Благодарность: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126**

Публикации по гранту:

1. Fershtat L.L., Epishina M.A., Kulikov A.S., Struchkova M.I., Makhova N.N. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, 51, 176-186.
2. Fershtat L.L., Ashirbaev S.S., Kulikov A.S., Kachala V.V., Makhova N.N. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 257-259.
3. Fershtat L.L., Ananyev I.V., Makhova N.N. *RSC Adv.*, 2015, 5, 47248-47260.
4. Fershtat L.L., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ovchinnikov I.V., Ananyev I.V., Makhova N.N. *Tetrahedron*, 2015, 71, 6764-6775.
5. Fershtat L.L., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Kachala V.V., Makhova N.N. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, 51, 754-759.
6. Fershtat L.L., Larin A.A., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Makhova N.N. *RSC Adv.*, 2016, 6, 31526-31539.
7. Fershtat L.L., Larin A.A., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ovchinnikov I.V., Ananyev I.V., Makhova N.N. *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 4268-4272.
8. Fershtat L.L., Makhova N.N. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, 85, 1097-1145.
9. Fershtat L.L., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Struchkova M.I., Romanova A.A., Ananyev I. V., Makhova. N. N, *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, DOI:10.1016/j.tetlet.2016.11.023.

## Электроды нового поколения для литий- и натрий-ионных аккумуляторов: гибридные наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и теллурида олова

*Медведев А.Г., Приходченко П.В., Трипольская Т.А., Михайлов А.А.,  
Мельник Е.А., Попов В.С., Гришанов Д.А.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991;  
эл. почта: medvedev.chem@gmail.com

Быстрый прогресс в производстве портативной техники и гибридного и электротранспорта требует создания новых материалов для хранения и преобразования энергии. В частности, актуальной задачей современной химии является поиск и создание дешевых и эффективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, которые позволят увеличить электрохимическую емкость при сохранении скоростных характеристик и стабильности при циклировании. Разработка электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов - одно из новых направлений в химии материалов, актуальность которого определяется необходимостью создания дешевых и экологически безопасных источников тока нового поколения. Поскольку натрий не интеркалируется в графитовые аноды, поиск и синтез эффективных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов является важной задачей. Композиционные материалы на основе оксидов и сульфидов олова, сурьмы и других непереходных элементов и различных форм углерода [1-3] представляются перспективными в качестве недорогих анодных материалов, которые позволяют существенно увеличить электрохимическую емкость литий- и натрий-ионных аккумуляторов, причем применение сложных составов является дополнительной возможностью улучшения их электрохимических характеристик.

В литературе описаны анодные материалы литий- и натрий-ионных аккумуляторов на основе P, Ge, Sn, Sb и Te, а также их оксидов. Наиболее эффективными материалами являются халькогениды перечисленных элементов, за счет взаимодействия ионов лития и натрия с халькогенами при циклах заряда-разряда, что приводит к увеличению удельной электрохимической емкости анода. Так, ранее нами были исследованы эффективные анодные материалы на основе сульфидов олова и сурьмы.

Нами предложено использовать в качестве активного компонента анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов композиты на основе теллурида олова. Теллур, по сравнению с серой и селеном, имеет ряд преимуществ: 1) обладает высокой проводимостью (200 См/м); 2) не образует растворимых продуктов при взаимодействии с натрием; 3) обладает малым относительным увеличением объема материала при взаимодействии с литием и натрием, что связано с большим радиусом атома. Малое изменение объема обуславливает стабильность анодного материала при длительном циклировании. За счет высокой плотности соединений на основе теллура, удельная объемная электрохимическая емкость (мАч/см<sup>3</sup>) значительно превышает значения удельной гравиметрической емкости (мАч/г). Например, для SnTe объемная удельная емкость выше гравиметрической в 6.5 раз. Применение таких материалов выгодно в областях, где определяющим фактором является объем оборудования, а не его масса (мощные источники тока для бытовых нужд, электромобили, портативная техника).

В данной работе впервые исследованы композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и теллурида олова в качестве анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Активный материал получен «пероксидным» методом из основных растворов, содержащих прекурсоры Sn(IV) и Te(VI). Метод является экологически безопасным и не требует больших энергозатрат, таких как использование шаровой мельницы или автоклавов. Для исследуемого материала характерны высокие значения электрохимических характеристик: удельная объемная емкость составила 4000 и 1780 мАч/см<sup>3</sup> при токе заряда/разряда 100 мА/г для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, соответственно; материал обладает хорошими скоростными характеристиками – при увеличении тока заряда/разряда до 2000 мА/г значение удельной емкости составляет 68 и 60% первоначальной величины [4]. Высокие значения характеристик, полученные при электрохимических испытаниях,

по-видимому, связаны с высокой проводимостью теллура, малым изменением объема частиц теллурида олова и адаптируемостью частиц теллурида олова к изменению объема за счет гибкой подложки – восстановленного оксида графена.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00110.**

Публикации по гранту

[1] А. А. Михайлов, А. Г. Медведев, Т. А. Трипольская, Е. А. Мельник, П. В. Приходченко, О. Лев, ЖНХ, 2016, 12, 1-7 (doi: 10.7868/S0044457X1612014X).

[2] А. А. Михайлов, А. Г. Медведев, Т. А. Трипольская, Е. А. Мельник, И. В. Шабалова, П. В. Приходченко, О. Лев, ЖНХ, 2016, 11, 1-7 (doi: 10.7868/S0044457X16110131).

[3] A. G. Medvedev, A. A. Mikhaylov, D. A. Grishanov, D. Y.W. Yu, J. Gun, S. Sladkevich, O. Lev, and P.V. Prikhodchenko, ACS Appl. Mater. Interfaces., 2016, submitted.

[4] D. A. Grishanov, A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, J. Gun, P. V. Prikhodchenko, A. Nagasubramanian, S. Madhavi, and O. Lev., Chem. Mater., 2016, submitted.

## Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащего дисперсного катализатора

*Мироненко О.О., Елецкий П.М., Соснин Г.А., Яковлев В.А.*

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090;  
эл. почта: omironenko@catalysis.ru

Разработка новых технологий добычи и переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) в облегченные маловязкие полусинтетические и синтетические нефти является приоритетным направлением развития нефтяной отрасли. Одной из перспективных технологий переработки ТНС является каталитический паровой крекинг – процесс облагораживания сырья в присутствии водяного пара и катализатора. В литературе, посвященной паровому крекингу углеводородного сырья, рассматривают различные каталитические системы, однако наиболее многообещающими являются дисперсные катализаторы, формирующиеся *in-situ* в процессе облагораживания.

Данная работа посвящена изучению особенностей процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти Республики Татарстан в статическом режиме при 425 и 450 °С в присутствии Мо-содержащих дисперсных катализаторов в количестве 2,0 мас. % (в пересчете на Мо). Для экспериментов использовали 150 г ТН, 45 г воды и/или 6,0 МПа Н<sub>2</sub> (в случае экспериментов по гидрокрекингу). Дополнительно были проведены эксперименты по термическому крекингу (ТК), паровому крекингу (ПК), каталитическому крекингу без воды (КК) и гидрокрекингу (ГК). Для оценки эффективности исследуемых процессов использовались следующие параметры: выход светлых фракций ( $T_{кип} < 350$  °С), синтетической нефти (фракции с  $T_{кип} < 500$  °С) и полусинтетической нефти (выход жидких продуктов в целом), а также выход нефтяного кокса и газообразных продуктов; кроме того, оценивалось атомное соотношение Н : С, вязкость и плотность.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что проведение процесса каталитического парового крекинга приводит к получению маловязкой облагороженной полусинтетической нефти, которая обладает более высоким соотношением Н : С и меньшим содержанием серы по сравнению с полусинтетической нефтью, полученной в процессах термического и парового крекинга.

Установлено, что применение воды в присутствии Мо-содержащего катализатора способствует процессу десульфидирования с образованием серосодержащих газообразных продуктов, а также приводит к увеличению соотношения Н : С в жидких продуктах с 1,62 до 1,70.

С увеличением температуры процесса каталитического парового крекинга до 450 °С уменьшается выход полусинтетической нефти и возрастают количество газообразных продуктов и кокса.

В результате гидрокрекинга ТН в присутствии Мо-содержащего катализатора ожидаемо удалось получить более легкие продукты по сравнению каталитическим паровым крекингом. Гидрокрекинг при 425 °С способствует более интенсивному обессериванию, подавлению процесса коксообразования, увеличению выхода фракций с  $T_{кип} < 500$  °С. Увеличение температуры до 450 °С приводит к повышению выхода светлых фракций с 51 до 64 мас. %, к снижению содержания серы с 2,3 до 1,7 мас. %, при этом выход кокса не меняется.

Согласно данным РФА и ПЭМВР в условиях процесса каталитического парового крекинга активный компонент катализатора образует две фазы сульфида молибдена и оксида молибдена, в случае гидрокрекинга активный компонент представляет собой в основном MoS<sub>2</sub>.

Таблица – Выходы продуктов термического крекинга ТН, парового крекинга без катализатора, каталитического парового крекинга и гидрокрекинга (при содержании катализатора – 2 мас. % Мо). Условия процесса: температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 1 ч.

Показатель	ТН <sup>1</sup> , мас., %	Выход, мас. %						
		ТК <sup>2</sup> 425	ПК <sup>3</sup> 425	КПК			ГК <sup>5</sup>	
				425	(б/в) <sup>4</sup> 425	450	425	450
Светлые фракции (Т < 350 °С)	21	47	50	51	48	46	51	64
Синтетическая нефть (фракции с Т < 500 °С)	52	65	64	66	61	52	75	76
Полусинтетическая нефть (жидкие продукты суммарно)	100	83	82	82	82	58	93	86
Кокс <sup>6</sup>	–	8	7	8	8	20	2	2
Газ	–	2	2	3	3	6	2	4
Баланс	100	93	91	93	93	85	97	91
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,74	1,61	1,64	1,70	1,62	1,66	1,79	1,82
Кинематическая вязкость полусинтетической нефти при 25 °С, мм <sup>2</sup> /с	2825	5,1	6,3	5,2	4,3	2,3	13,8	2,7
Содержание серы в жидких продуктах, мас. %	4,3	3,5	3,3	2,8	2,8	2,6	2,3	1,7
Содержание серы в коксе, мас. %	0	6,4	6,3	6,6	12	6,1	28	31

<sup>1</sup> – Исходная тяжелая нефть; <sup>2</sup> – термический крекинг; <sup>3</sup> – паровой крекинг без катализатора; <sup>4</sup> – каталитический крекинг без воды; <sup>5</sup> – гидрокрекинг при 6,0 МПа Н<sub>2</sub>; <sup>6</sup> – выход кокса после вычитания зольности.

Обнаружено, что состав и свойства молибденсодержащей фазы, в частности, MoS<sub>2</sub>, состоящего из различного количества слоистых линейных частиц, зависит от реакционной среды, времени проведения процесса и температуры термокаталитического превращения тяжелой нефти.

По полученным данным можно сделать вывод, что каталитический паровой крекинг по эффективности занимает промежуточное положение между термодеструктивными некаталитическими процессами, каталитическим крекингом в отсутствие воды и каталитическим гидрокрекингом. Таким образом, каталитический паровой крекинг является перспективным процессом для облагораживания тяжелой нефти и требует дальнейшей оптимизации процесса, в частности, содержание и типа катализатора и соотношение вода : сырье, время проведения процесса, а также способ получения каталитических дисперсий.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00106.**

Публикации по гранту

- [1] П. М. Елецкий, О. О. Мироненко, С. А. Селищева, В. А. Яковлев. Катализ в промышленности. 2016. Т.16. № 1. С. 50-56 (doi:10.18412/1816-0387-2016-1-50-56).  
 [2] П.М. Елецкий, О.О. Мироненко, Г.А. Соснин, О.А. Булавченко, О.А. Стонкус, В.А. Яковлев. Катализ в промышленности, 2016. Т.16. № 4. С.42-50 (doi:10.18412/1816-0387-2016-4-42-50).



## Остеорегенеративные конструкции на основе реакционно твердеющей биокерамики

*Мионов А.В.<sup>1</sup>, Комлев В.С.<sup>1</sup>, Попов В.К.<sup>1</sup>, Смирнов И.В.<sup>2</sup>, Федотов А.Ю.<sup>2</sup>*

*A.V. Mironov<sup>1</sup>, V.S. Komlev<sup>2</sup>, V.K. Popov<sup>1</sup>, I.V. Smirnov<sup>2</sup>, A.Y. Fedotov<sup>2</sup>*

1 – Россия, Институт фотонных технологий РАН  
(ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника»)  
scftlab@gmail.com

2 –Россия, Институт металлургии и материаловедения  
Имени А. А. Байкова РАН

Представленная работа направлена на разработку новых материалов и технологий изготовления персонализированных конструкций, предназначенных для регенеративной терапии костных дефектов. Для решения поставленной задачи были изучены способы синтеза и мелкодисперсных порошков на основе фосфатов кальция, разработана мелкодисперсная реакционно-твердеющая на основе трикальцийфосфата и разработан метод трехмерной струйной печати биокерамических матриц заданной архитектоники. Так же были изучены кинетические особенности формирования микроструктуры и фазового состава разработанных материалов в жидкостях, обеспечивающих фазовую трансформацию кальцийфосфатного материала, с целью получения матриц обладающих оптимальными физико-химическими и биологическими свойствами.

Специфика структуры и свойств костных тканей, а также процессов репаративного остеогенеза обуславливает высокие требования, предъявляемые сегодня, как к материалам (которые должны обладать выраженным остеокондуктивным и остеоиндуктивным потенциалом), так и к технологиям производства этих изделий. Одним из наиболее перспективных, на наш взгляд, вариантов решения этих проблем, является применение передовых аддитивных технологий, обеспечивающих послойный синтез неорганических (главным образом, на основе фосфатов кальция) матриц заданной архитектоники.

Представленная работа была направлена на разработку комплексного решения задачи получения индивидуальных имплантируемых матриц обладающих выраженной остеорегенеративной способностью. В качестве исходного материала был выбран трикальций фосфат (ТКФ), минерал составляющий до 80% кости, и способный служить комфортным субстратом для живых клеток костной ткани. Для формирования трёхмерной структуры были разработаны методы синтеза нано- и микроразмерных частиц ТКФ с требуемыми физико-химическими свойствами (структура и морфология поверхности частиц, химический и фазовый состав, кристалличность, реология и др.) В ходе работ была исследована взаимосвязь формы и дисперсности наночастиц фосфатов кальция в зависимости от условий и метода синтеза.

Для процесса трёхмерной печати на основе синтезируемого материала была разработана реакционно-твердеющая система с мелкодисперсным порошком на основе ТКФ и раствора солей ортофосфорной кислоты. Для разработанной двухкомпонентной системы были установлены закономерности фазообразования, формирования микроструктуры и свойств в процессе реакционного связывания. На специально разработанной экспериментальной установке струйной трёхмерной печати был успешно реализован процесс послойного создания трёхмерных биокерамических матриц заданной архитектоники с разрешением не менее 100мкм и исследовано взаимодействие между мелкодисперсным порошком (наполнитель) и жидким связующим в процессе трехмерной печати образцов биоактивных керамик.

Для улучшения биологических свойств (в первую очередь биосовместимости и биодоступности) был разработан способ модификации персонализированных матриц посредством

направленного синтеза кальцийфосфатных фаз заданного состава и морфологии. Выявлены кинетические особенности формирования микроструктуры и фазового состава разработанных материалов в жидкостях, обеспечивающих фазовую трансформацию трикальцийфосфата в дикальцийфосфат дигидрат и октакальций фосфат.

Разработанный метод был адаптирован для работы с исходными данными, получаемыми с диагностического медицинского оборудования, в основном с компьютерной томографии. Оценка лабораторных партий образцов показала хорошее (в пределах 100мкм) геометрическое соответствие реальным биологическим прототипам, а так же воспроизводимость микроструктуры и фазового состава материала в процессе печати.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 15-13-00108.**

## Синтетические подходы к модифицированным карбапенемам

Мифтахов М.С.<sup>1</sup>, Белоконь Ю.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский институт химии РАН, пр. Октября, 71, г. Уфа, 450054; e-mail: bioreg@anrb.ru

<sup>2</sup>Институт элементарорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, г. Москва, 119991

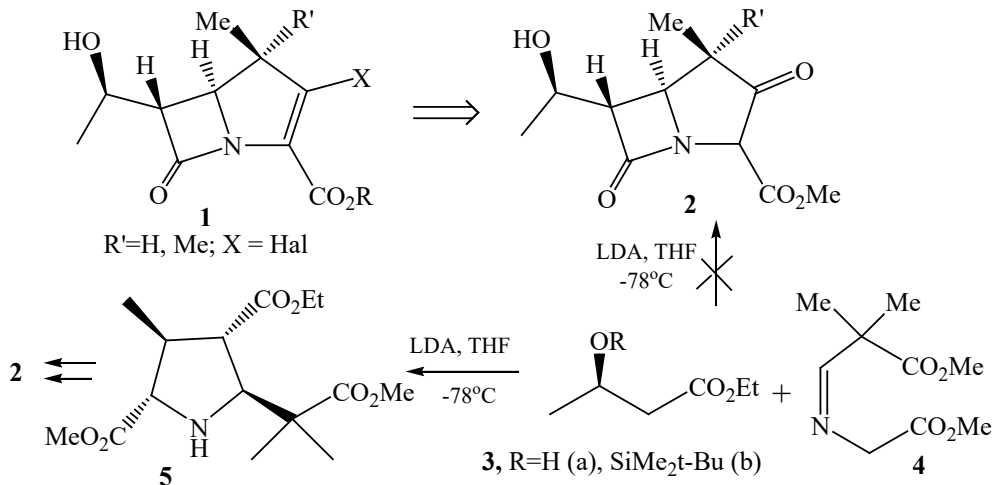
Антибиотики  $\beta$ -лактамно́го ряда хотя и имеют давнюю историю, тем не менее и сегодня остаются наиболее затребованными в лечении бактериальных инфекций. Здесь дизайн и конструирование структур новых модификатов - признанный подход в борьбе с глобальной проблемой резистентности бактерий к лекарствам. Ранее в проекте мы запланировали синтез новых  $\beta$ -лактамов на основе блока **1** Ad<sub>N</sub>E-типа замещением **X** модифицирующими элементами (природные и неприродные аминокислоты).

В направлении к блокам **2** и эквивалентам находятся в развитии несколько подходов:

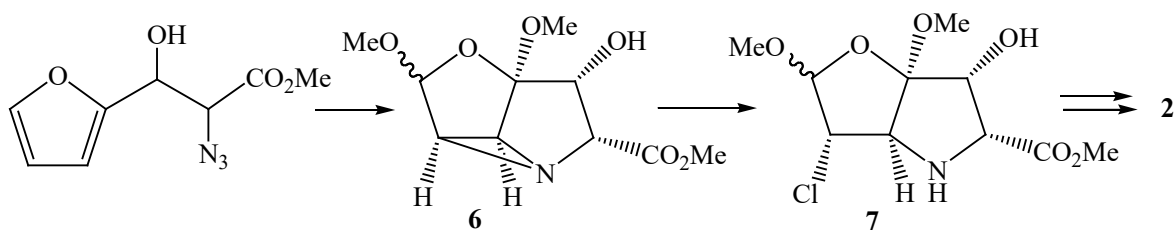
1) Вариант "енолят-имин" конденсации.

Ближайший предшественник **1** - бициклический  $\beta$ -кетозэфир **2** мог бы быть получен one-pot последовательностью конденсаций енолята **3** с имином **4**, где образующийся соответствующий диэфир азетидинона без выделения вовлекается в последующую реакцию внутримолекулярной циклизации по Дикману.

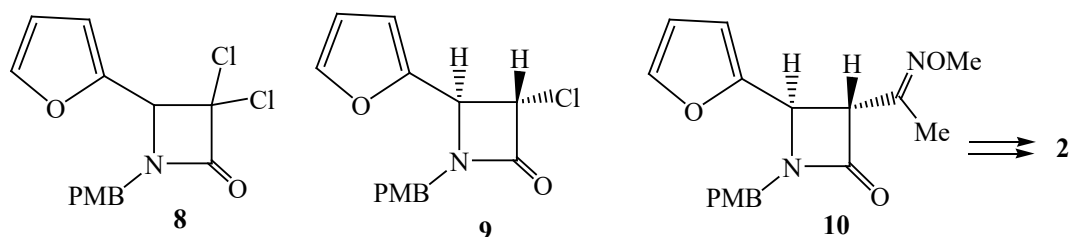
Однако при экспериментальной проверке на ключевой стадии подхода реакция эквимольных количеств енолятов из **3a** или **3b** с имином **4** не привели к ожидаемым продуктам  $\beta$ -лактамно́го ряда; при этом был выделен основной *all-trans* пирролидин **5**. Переход **3+4**  $\rightarrow$  **5** представляет синтетический интерес, а возможные по этой схеме подобные **5** пирролидины пригодны для использования на пути к **2** по альтернативным схемам.



2) Трициклические азирины. Выход к блоку **2** и эквивалентам на основе разработанной в лаборатории оригинальной серии трициклических азиринов **6** и бициклов **7** [1].



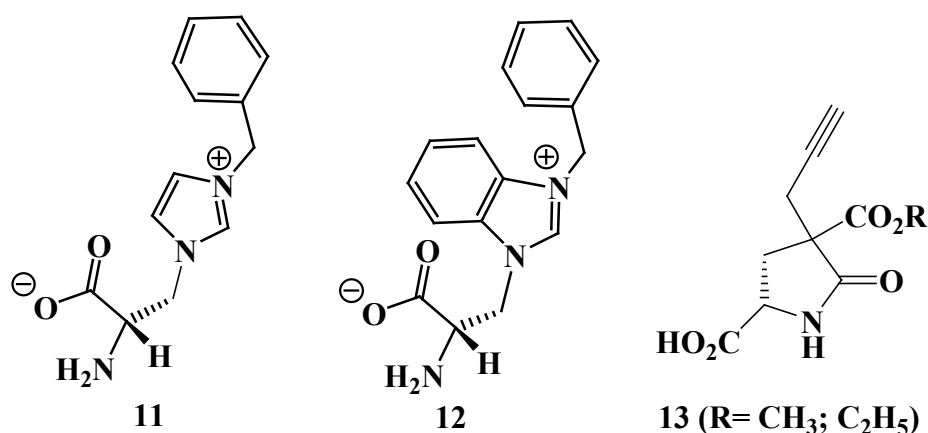
3) Подход, исходящий из полигетерофункционализированных моноциклических  $\beta$ -лактамов **8-10** с последующим "встраиванием" сочлененного 5-членного цикла **2** [3].



В ходе изучения подходов к блокам **5** и **8-10** обнаружены новые варианты реакций диспропорционирования и имин-иминной перегруппировки [2,3], синтеза пирролизидинов [4].

#### 4) Неприродные аминокислоты.

С использованием разработанных в лаборатории (проф. Ю.Н. Белоконь) катализаторов асимметрического алкилирования [5] из простых и дешевых исходных синтезированы (*S*)-изогистидин **11**, (*S*)-бензизогистидин **12** [6] и (*S*)- $\gamma$ -пропаргилглутаминовая кислота **13**, предназначенные для использования на стадии "сшивки" с блоком **1**.



**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00039.

Публикации по гранту

- [1] Валиуллина З.Р., Селезнева Н.К., Лобов А.Н., Мифтахов М.С. Журн. орг. химии, 2016, 52(3), 370 (doi: 10.1134/S1070428016030106).
- [2] Torosyan S.A., Biglova Yu.N., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. Mendeleev Communications, 2016, 26, 429 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.022).
- [3] Валиуллина З.Р., Селезнева Н.К., Хурсан С.Л., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. Журн. орг. химии, 2016, 52(7), с. 958 (doi: 10.1134/S1070428016070058).
- [4] Egorov V.A., Khasanova L.S., Gimalova F.A., Lobov A.N., Nelyubina Yu.V. and Miftakhov M.S. Mendeleev Communications, 2016, в печати (per. № 16/4994).
- [5] Ларионов В.А., Перегудова С.М., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н. Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, №2, 685.
- [6] Samoilichenko Yu., Kondratenko V., Ezernitskaya M., Lyssenko K., Peregudov A., Khrustalev V., Maleev V., Moskalenko M., North M., Tsaloev A., and Belokon Yu. Catalysis Science & Technology, 2016, в печати.

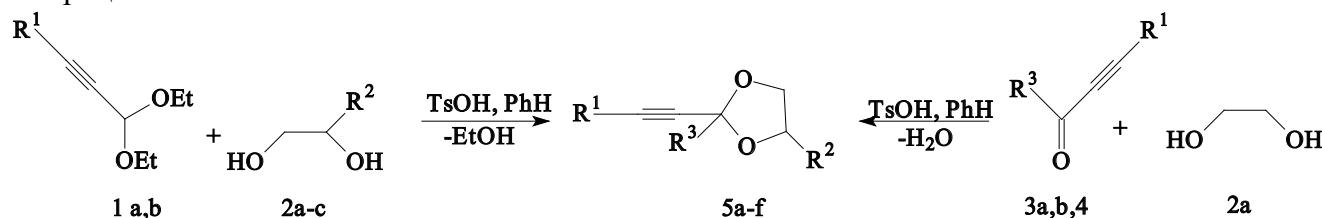
## Синтез циклических производных карбонильных соединений ацетиленового ряда

*Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.*

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Космновтов 1, г. Уфа, 450062, эл. почта: ximik2008@mail.ru

Циклические ацетали непредельных альдегидов и кетонов представляют значительный интерес в плане синтеза биологически активных соединений. В частности, в литературе, подробно описаны соответствующие производные акролеина, кротонового и коричневого альдегидов, тогда как сведения об 1,3-диоксацикланах, содержащих ацетиленовые заместители, немногочисленны.

В рамках настоящего проекта были синтезированы замещенные 1,3-диоксациклоалканы [1] путем взаимодействия карбонильных соединений **3a,b,4** (либо 1,1-диэтоксипроизводных **1a,b**) с 1,2-диолами **2 a-c**, которые были получены ранее по известным методикам [2]. Выход целевых гетероциклов составил 80-90%.



1: R<sup>1</sup> = Bu<sup>n</sup>(a), Ph(b); 2: R<sup>2</sup> = H(a), Me(b), Pr(c)

3: R<sup>1</sup> = Bu<sup>n</sup>(a), Ph(b); 4: R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Me

5: R<sup>1</sup> = Bu (a,d), Ph (b,c,e,f), R<sup>2</sup> = H (a,b,f), Me (c), Pr (d,e), R<sup>3</sup> = H (a-e), Me (f)

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов проводили методами хроматомасс-спектрометрии, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии.

По данным спектров ЯМР 2,4-дизамещенные 1,3-диоксоланы **5c-e** представляют собой смеси стереоизомеров. Для надежного соотнесения сигналов в их спектрах был выполнен квантово-химический расчет величин относительной энтальпии процесса *транс-цис*-изомеризации, при этом величина ΔH транс-изомеров была принята равной нулю (табл. 1).

**Таблица 1.** Относительные величины ΔH *транс-цис*-изомеризации соединений **5c-e** по данным расчета V3LYP/6-31+G(d,p)

Соединение	ΔH/ккал·моль <sup>-1</sup>
5c	0.189
5d	0.465
5e	1.157

**Благодарность:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10034.

Публикации по гранту

[1] Раскильдина Г.З., Голованов А.А., Бекин В.В., Бунев А.С., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, 7, 1757-1760

[2] Злотский С.С., Голованов А.А., Кунафин Ю.А., Бекин В.В., Вологжанина А.В., Химия гетероциклических соединений, 2015, 51 (10), 929-932

## Изгибная жесткость дендритных полимерных щеток

*Михайлов И.В., Бирштейн Т.М., Даринский А.А.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. В. О. 31, г. Санкт-Петербург, 199004;  
эл. почта: georg\_om@mail.ru

Наноконпозиционные полимерные материалы широко применяются в различных областях науки и техники. В качестве наполнителей в таких композитах часто используются пластинчатые наночастицы (ламели). Для улучшения адгезии наполнителя к полимерной матрице его поверхность модифицируется посредством прививки полимерных цепей. В роли полимеров-модификантов могут выступать как линейные, так и разветвленные макромолекулы, в частности, дендроны.

Привитые дендроны образуют двухстороннюю полимерную дендритную щетку. Прививка дендронов к поверхности наночастиц наполнителя приводит к изменению его характеристик, в частности, изгибной жесткости. Вклад изгибной жесткости дендритной щетки в изгибную жесткость модифицированных наночастиц наполнителя зависит от архитектуры привитых дендронов, которая характеризуется числом поколений, функциональностью ветвления и контурной длиной спейсеров. Задачей настоящей работы являлось установление этой зависимости с помощью теоретических методов исследования.

В качестве характеристик изгибной жесткости полимерной щетки были выбраны введенные Хельфриком изгибный и гауссов модули упругости. Для их расчета был применен одноградиентный вариант численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Использовалась упрощенная решеточная модель полимера. Плоская полимерная щетка подвергалась цилиндрической и сферической деформации при вариации радиуса изгиба. Рассчитывалась зависимость свободной энергии на единицу площади прививки дендронов от радиуса кривизны поверхности. На основе этой зависимости были найдены соответствующие модули упругости. Было показано, что оба модуля по абсолютному значению уменьшаются с увеличением числа поколений при сохранении плотности прививки и степени полимеризации привитых дендронов. Это уменьшение наиболее выражено для щеток с малой плотностью прививки. С ростом плотности прививки различие между характеристиками упругости щеток, состоящих из дендронов с разной степенью разветвленности, заметно ослабевает. Развита аналитическая теория самосогласованного поля для изгибной упругости дендритных щеток, которая хорошо согласуется с результатами численного моделирования в области достаточно малых плотностей прививки.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ номер 16-13-10485.

## Определение фуллеренов и эндометаллофуллеренов на основе иттрия и гадолиния в их водных дисперсиях

*Михеев И.В.<sup>1</sup>, Кареев И.Е.<sup>2</sup>, Бубнов В.П.<sup>2</sup>, Болотник Т.А.<sup>1</sup>, Малошицкая О.А.<sup>1</sup>,  
Волков Д.С.<sup>1</sup>, Коробов М.В.<sup>1</sup>, Проскурнин М.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, д. 1, стр.3, г. Москва, 119991

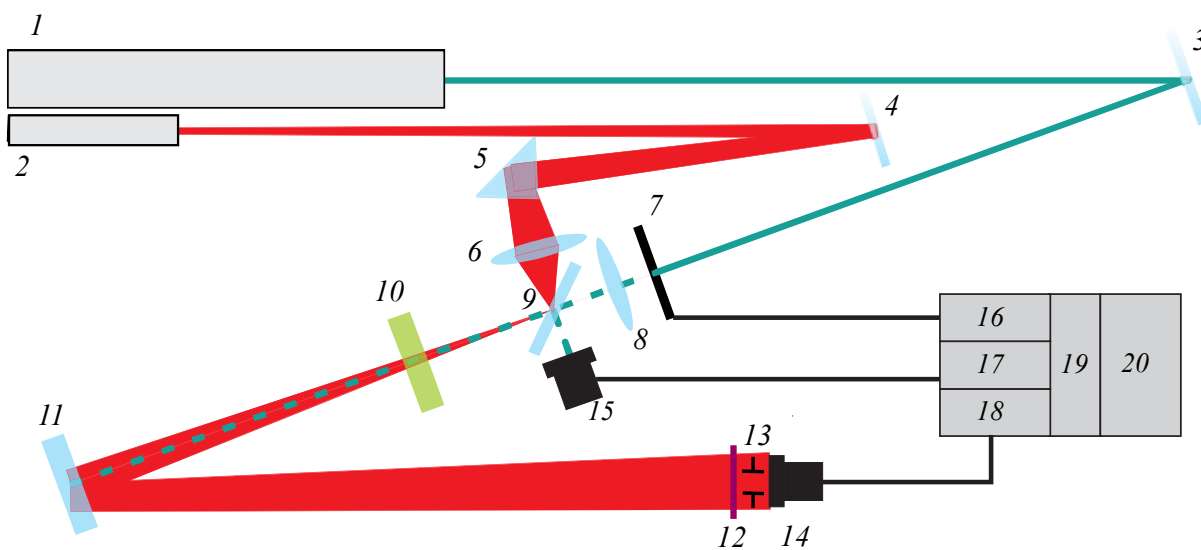
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН просп. Акад. Семенова, д.1, Черноголовка, Московская область 142432;  
эл. почта: mikheev.ivan@gmail.com

Фуллерены и фуллериты – единственная растворимая форма углерода. Фуллерены образуют истинные растворы в ароматических и некоторых других органических растворителях, однако, характеризуются низкой истинной растворимостью в воде. Так, для  $C_{60}$  она ниже  $10^{-9}$  мг/л. Применение фуллеренов и фуллереновых материалов в биологии, медицине и ряде других областей требует получения водных растворов этих соединений. Наиболее очевидный способ перевода фуллеренов в водную среду — это синтез водорастворимых производных. Можно также использовать поверхностно-активные вещества, соединения, образующие с фуллеренами комплексы включения ( $\gamma$ -циклодекстрин и т.п.).

Получение водных коллоидных растворов фуллеренов (водные дисперсии немодифицированных фуллеренов, **ВДФ**) — является самостоятельной, активно развивающейся областью исследования. Важным достоинством ВДФ является то, что подобные растворы не содержат каких-либо иных компонентов, кроме фуллеренов и воды, и в них не происходит химическая модификация молекул фуллеренов. Использование фуллеренов в биологии и медицине требует разработки надежных методик получения устойчивых ВДФ с заданными свойствами, не содержащих опасных компонентов, а также нахождения способов аналитического контроля качества получаемых продуктов. Кроме того, новый класс соединений на основе эндометаллофуллеренов (**ЭМФ**) ( $M@C_{82}$ , где  $M=Y, Gd$  и др.), где в качестве внедренных металлов могут присутствовать и радиоактивные, не использовали для получения химически немодифицированных дисперсий. При этом одно из перспективных направлений использования ЭМФ — внедрение в медицину для диагностических (контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии) и терапевтических целей, для создания на их основе противоопухолевых препаратов, которые по своим свойствам являются химически инертными. В рамках настоящего проекта выбрали широкий ряд фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  и ЭМФ, синтезированные способом электродугового синтеза ( $Y@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$ ). ВДФ получены по методике замены органического растворителя из толуола (для  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ) или *орто*-ксилола (в случае ЭМФ), а также по методикам прямого диспергирования с использованием  $\alpha$ -аминокислот с гидрофобными радикалами в качестве солюбилизатора (L-Ala, L-Tyr, L-Trp). При помощи метода МАЛДИ установили качественный состав ВДФ, во всех случаях регистрировали сигналы только молекулярных ионов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $Y@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$ . Для ВДФ, полученных по методике замены растворителя, определили остаточное содержание органических летучих компонентов методом парофазного газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием (ПФА-ГХ МС), также при помощи сорбционного концентрирования провели очистку ВДФ  $Y@C_{82}$  и установили содержание летучих органических компонентов до и после обработки, при этом снизили содержание бензола в 20 раз до  $0.5 \pm 0.1$  мкг/л, и толуола в 3 раза до  $0.22 \pm 0.03$  мкг/л. При помощи метода ИСП-АЭС определили содержание элементов в ВДФ Y и Gd для  $Y@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  при этом выход ВДФ составил  $99 \pm 2$  % и  $21 \pm 3$  %, соответственно, оценку правильности определения проводили при помощи метода добавок.

В работе [1] рассмотрены основные подходы к определению практически значимых неразделенных смесей фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с помощью спектрофотометрии посредством решения

системы уравнений Фирордта. В случае фуллереновых смесей ВДФ на основе  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в диапазоне от 2-20 мкМ относительная погрешность определения не превышала 15%. Рассчитанный предел обнаружения для обоих фуллеренов составил 0.1 мкМ. Кроме того, совокупность спектрофотометрии и анализа общего органического углерода позволило рассчитать молярные коэффициенты поглощения для ВДФ  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ . Причем  $\varepsilon \times 10^4$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$  для  $C_{60}$  при 349 нм  $4.9 \pm 0.2$ , для  $C_{70}$  при 248 нм  $6.4 \pm 0.6$ . Однако спектрофотометрия обладает ограничением — достаточно низкой чувствительностью, но существует возможность увеличить чувствительность измерений при помощи термолинзовой спектрометрии (ТЛС) более чувствительного метода молекулярной абсорбционной спектроскопии (см. рис. 1). Определение низких концентраций необходимо при исследовании экстракционных равновесий и расчета характеристических констант в физической химии.



**Рис. 1.** Блок-схема коаксиального двухлучевого термолинзового спектрометра. 1 – индуцирующий лазер; 2 – зондирующий лазер; 3 — дихроичное зеркало типа ЗР-88; 4, 9, 11 — дихроичные зеркала типа ЗР-100; 5 – кварцевая призма; 6 и 8 – фокусирующие линзы; 7 – прерыватель (затвор); 10 – исследуемый образец; 12 – широкополосный светофильтр; 13 – диафрагма; 14 и 15 – фотодиоды типа L-3DP3C Panasonic; 16, 17 и 18 – аналоговые усилители сигнала и преобразователи тока в напряжение; 19 – АЦП-ЦАП модуль; 20 – ПК.

В ходе работы отработали методику определения фуллеренов при помощи ТЛС на толуольных (истинных) растворах и коллоидных водных дисперсиях. Во всех случаях мы достигли снижения пределов обнаружения и определения в сравнении со спектрофотометрией на два порядка для ВДФ и два-три порядка для толуольных растворов. В целом, в подобранных условиях термолинзового определения фуллеренов в толуоле и водных дисперсиях пределы обнаружения составили  $n \times 10^{-8}$  М, причем в подобранных условиях – определение характеризуются высокой точностью и чувствительностью, что позволяет использовать разработанные подходы к определению фуллеренов в различных средах.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-23-00012.

Публикации по гранту

[1] I.V. Mikheev, T. A. Bolotnik, D. S. Volkov, M. V. Korobov, and M. A. Proskurnin, *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2016, 7, 194 (doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-104-110)



## Термографические исследования вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноатов некоторых металлов

Судакова О.М.,<sup>1</sup> Мустафин И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, г. Уфа, 450076;

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 450062; эл. почта: iamustafin@gmail.com

В предыдущих работах [1] нами было установлено каталитическое воздействие органических солей металлов на процессы крекинга тяжелых нефтяных остатков. Термографические исследования мазута и мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля позволили установить, что при температурах выше температуры разложения добавки, увеличивается скорость потери массы образца мазута. Образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля уже при температуре 454<sup>o</sup>C практически полностью превращается в испаряемые при этих условиях продукты, тогда как образец мазута без такой добавки даже при температуре 477<sup>o</sup>C сохраняет до 20% исходной массы. Поэтому дальнейшие термографические исследования влияния таких добавок на деструкцию нефтепродуктов, подвергающихся крекингу и выявления характера воздействия таких солей, в зависимости от природы металла, представляет интерес.

Термографические исследования проводили на термоанализаторе TGA/DSC1 фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария). Диапазон температур: 25 -500<sup>o</sup>C. Скорость подъема температуры составляла 5<sup>o</sup>C/мин.

В качестве металлосодержащих добавок в нефтепродукты использовали 2-этилгексаноаты никеля цинка, меди, двух и трехвалентного железа производства фирмы Chemos GmbH (Германия). Количество соли, добавляемой в образцы газойля, во всех случаях составляло 0,3% масс.

Приведены результаты термографических исследований вакуумного газойля с добавлением 2-этилгексаноатов цинка, двух- и трехвалентного железа, никеля, меди, а также без добавок. Установлено, что влияние на потерю массы образцов газойля, содержащих соли двух-, трехвалентного железа и меди, при повышении температуры существенно отличается от влияния таких добавок как соли цинка и никеля. Присутствие в реакционной смеси указанных выше соединений цинка приводит к понижению температур реакций деструкции при одновременном повышении скоростей потери массы образцов газойля. В случае использования соли никеля эти эффекты не наблюдаются. В условиях деструкции газойля с высоким содержанием серы вероятно образование сульфидов цинка и никеля. Эти соединения по разному влияют на процесс крекинга. Исследование образцов вакуумного газойля после деструктивной разгонки в присутствии 2-этилгексаноатов цинка или никеля рентгенографическим методом показывает присутствие оксидов и сульфидов Zn и Ni.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-00115.**

Публикации по гранту

[1] Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Int. J. Appl. Eng. Res., 2015, 10, 41864.

[2] Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Krasilnikova Y.V., Irkabaeva E.A., Ergaliev K.T., Int. J. Appl. Eng. Res., 2015, 10, 42553.

[3] Галиахметов Р.Н., Мустафин И.А., Судакова О.М., Ахметов А.Ф., ХТТМ, 2016, в печати.

[4] Галиахметов Р.Н., Мустафин И.А., Судакова О.М., Ахметов А.Ф., ХТТМ, 2016, в печати.

## Синтетические тетраэдриты: особенности структуры и термоэлектрические свойства

*Насонова Д.И., Шевельков А.В.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1,  
г. Москва, 119991; эл. почта: nasonova@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время актуальной задачей является поиск и внедрение возобновляемых источников энергии. В качестве одного из направлений альтернативной энергетики можно выделить использование термоэлектрических материалов, а также устройств на их основе. К наиболее перспективным соединениям, обладающим высокоэффективными термоэлектрическими свойствами, исследуемым в настоящее время, относится тетраэдрит,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , а также твердые растворы на его основе. Данные соединения проявляют сравнимые и в ряде случаев более высокие показатели термоэлектрической добротности относительно применяемых в настоящее время материалов, и, кроме того, состоят из более распространенных и нетоксичных элементов. Несмотря на достаточно большое количество исследований, посвященных синтетическим тетраэдритам, ряд вопросов, касающихся их состава, кристаллической и электронной структуры, а также физических свойств и их закономерностей, остается неизученным.

Данная работа посвящена изучению синтетического незамещенного тетраэдрита,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , а также твердого раствора на его основе, содержащего железо,  $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Впервые исследована кристаллическая структура незамещенного тетраэдрита,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , в диапазоне низких температур (10 ÷ 300 K), а также изучены структурные изменения, сопровождающие низкотемпературный фазовый переход в данном соединении. Показана взаимосвязь между кристаллической структурой и низкотемпературными термоэлектрическими свойствами незамещенного тетраэдрита [1]. В ходе исследования железосодержащих тетраэдритов, была подтверждена кристаллическая структура данных соединений, а также пересмотрено валентное состояние железа в них в зависимости от его содержания. Установлено, что для соединений  $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  с высоким содержанием железа ( $x = 1.3 \div 2.0$ ) наблюдается релаксационный эффект, связанный с электронным переносом между катионами железа, находящимися в различном валентном состоянии. Впервые предложены механизмы электронного переноса в железосодержащих тетраэдритах [2].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00089.

Публикации по гранту

[1] Nasonova, D.I.; Verchenko, V.Yu.; Tsirlin, A.A.; and Shevelkov A.V. Low-temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , Chem. Mater., 2016 (doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02720).

[2] Nasonova, D.I.; Presniakov, I.A.; Sobolev, A.V.; Verchenko, V.Yu.; Tsirlin, A.A.; Wei, Z.; Dikarev, E.V. and Shevelkov, A.V. Role of iron in synthetic tetrahedrite revisited, J. Solid. State Chem., 2016, 235, 28–35 (doi: 10.1016/j.jssc.2015.12.015).

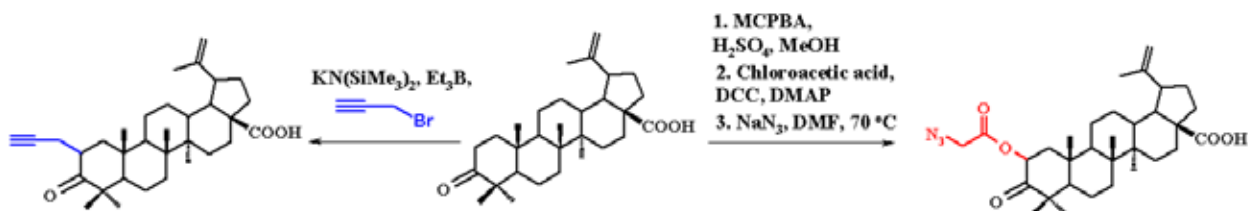
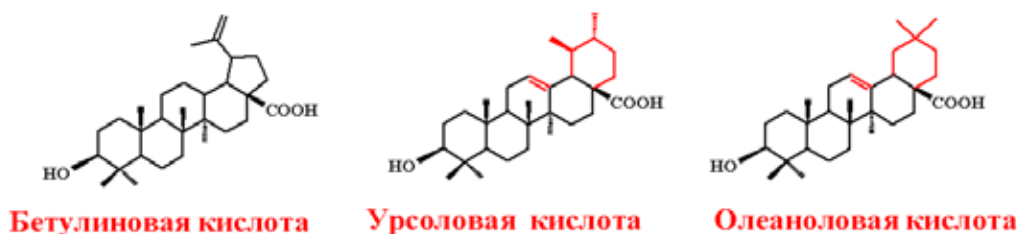
## «Клик-синтез» триазол-связанных аналогов сапонинов пентациклических тритерпеноидов

*Недопёкина Д.А., Галимшина З.Р., Спивак А.Ю., Одинокоев В.Н.*

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября 141, г. Уфа, 450075; эл. почта: rawbe2007@mail.ru

Широко распространенные в растительном мире сапонины пентациклических тритерпеноидов продуцируются растениями в качестве вторичных метаболитов для защиты от фунгицидной атаки. Эти природные продукты представляют интерес для использования в медицине, поскольку демонстрируют широкий спектр биологической активности, такой как инсектицидная, антибактериальная, антивирусная, гемолитическая и цитотоксическая активности.

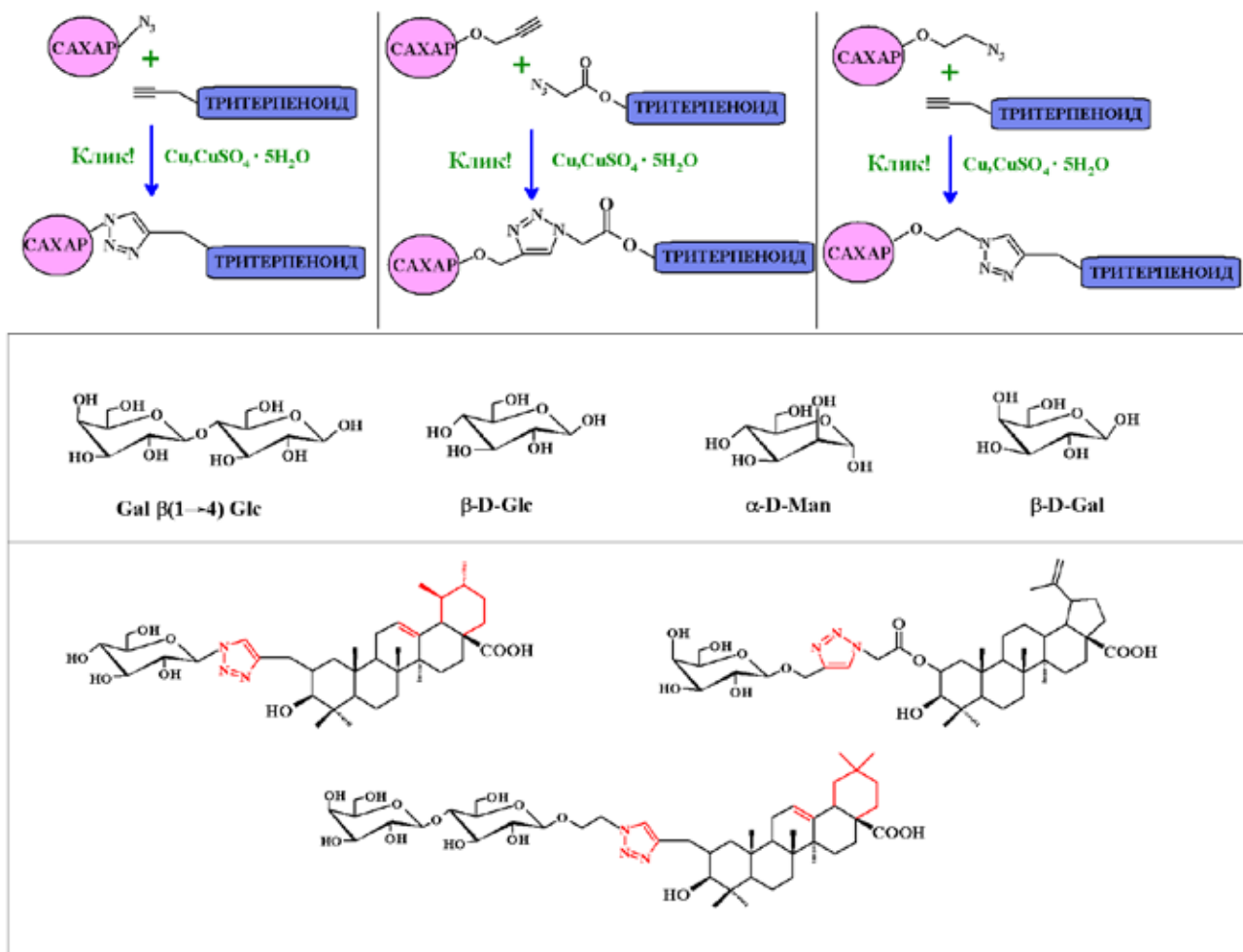
В последнее десятилетие в синтетической химии тритерпеноидных сапонинов большое внимание уделено синтезу природных и неприродных гликозидных производных лупановых, урсановых и олеановых терпеноидов, в которых сахарные фрагменты связаны гликозидной связью с бетулином, бетулиновой, урсоловой или олеаноловой кислотами при С-3 и/или С-28 атомах.



**Рис. 1.** Синтез алкинильных и азидных производных пентациклических тритерпеноидов.

В ряде случаев конъюгация этих гидрофобных, холестерин-подобных соединений с сахарами улучшила их растворимость, биодоступность и фармакологическую активность. SAR-анализ разнообразных библиотек тритерпеноидных сапонинов показал, что их биологическое действие существенно варьируется в зависимости от типа сахарной цепи, структуры сапонины и позиции углеродного атома тритерпенового скелета, связанного с сахарным фрагментом. Вместе с тем мало изучены аналоги тритерпеноидных сапонинов – 1,2,3-триазол связанные гликоконъюгаты, в которых традиционная О-гликозидная связь заменена на биологически активный гетероциклический мостик.

В рамках проекта нами выполнено исследование по использованию катализируемой Cu(I) реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения алкинов и азидов для конъюгации моно- и дисахаридов с тритерпеноидами лупанового, урсанового и олеанового ряда. В то время как «клик-синтез» интенсивно используется в химии гликоконъюгатов, только несколько примеров известно для такого типа связывания тритерпеноидов с сахарами.



**Рис. 2.** Синтез триазол-связанных гликоконъюгатов с пентациклическими тритерпеноидами через клик химию.

В работе получена большая группа тритерпеноидных конъюгатов с 1,2,3-триазол связанными  $\beta$ -D-глюкозидами,  $\beta$ -D-галактозидами,  $\alpha$ -D-маннозидами,  $\alpha$ -D-арабинозидами и триазольными производными лактозы. В качестве исходных субстратов тритерпеновой структуры использованы C-2 алкильные и C-2 азидные производные тритерпеновых кислот, для которых нами разработаны эффективные методы синтеза. При получении алкильных производных тритерпеновых кислот использована реакция  $\alpha$ -алкилирования пропаргил бромидом енокситриэтилборатов калия, полученных отщеплением метинового протона H-C(2) в 3-кетолупанах, 3-кетоурсанах или 3-кетоолеанах под действием сильного основания  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$ . Генерирование *in situ* в реакциях  $\alpha$ -алкилирования кетонов енокситриэтилбората калия позволило контролировать регио- и стереохимию процессов и снизило вероятность образования продуктов ацетилен-алленовой перегруппировки, ди- и полиалкилирования.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10051.

## Новые сенсорные материалы с повышенной селективностью на основе боронат-замещенного полианилина

*Никитина В.Н., Зарянов Н.В., Андреев Е.А., Комкова М.А., Карякина Е.Е., Карякин А.А.*

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д.1, стр.3, г. Москва, 119991;  
эл. почта: niki-vita@yandex.ru

Сахара и оксикислоты играют важнейшую роль в метаболических процессах, поэтому разработка тест-систем на основе высокоэффективных электрохимических сенсоров для детектирования соединений этих классов представляет интерес для современной медицинской диагностики.

В рамках данного проекта были разработаны новые сенсорные материалы на основе боронат-замещенного полианилина, обладающие высокой селективностью к сахарам и оксикислотам. Фенилборные кислоты и их производные являются перспективными синтетическими рецепторами для детектирования сахаридов и оксикислот, благодаря их способности быстро и обратимо образовывать устойчивые циклические боронатные эфиры с полоиолами. Преимущества синтетических сенсорных материалов над известными биологическими чувствительными элементами в их стабильности при хранении и длительной эксплуатации, возможности использовать сенсорные устройства на их основе при проведении многократных измерений.

Разработаны условия электрохимического синтеза проводящих полимеров из 2-аминофенилборной и 3-аминофенилборной кислот на поверхности стеклоуглеродных электродов методом циклической вольтамперометрии [1]. Также показано, что в результате взаимодействия функциональных групп боронат-замещенного полианилина с сахарами или оксикислотами проводимость полимера возрастает, что позволяет, в отличие от известных систем, дифференцировать специфические взаимодействия на фоне неспецифических, приводящих к потере проводимости. Методом спектроскопии электрохимического импеданса регистрируется обратимое увеличение проводимости чувствительного полимерного слоя сенсора в присутствии определяемых соединений [2].

Разработан метод синтеза проводящих боронат-замещенных полианилинов с молекулярными отпечатками, что позволило существенно улучшить аналитические характеристики сенсоров на их основе. Чувствительность и селективность сенсоров к оксикислотам увеличивается в 10 раз при проведении полимеризации в присутствии молекул-темплатов (оксикислот) по сравнению с полимерами без молекулярных отпечатков [3].

Разработанные сенсоры включены в системы проточно-инжекционного анализа и испытаны для определения лактата в поте, что является актуальной задачей неинвазивной диагностики и спортивной медицины.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-00010.**

Публикации по гранту

[1] Никитина В.Н., Зарянов Н.В., Карякина Е.Е., Карякин А.А., Электрохимия, 2016, 52, (принято в печать).

[2] Заявка на патент РФ "Способ детектирования полиолов и гидроксикислот, основанный на увеличении проводимости проводящих боронат-замещенных полианилинов".

[3] V.N. Nikitina, N.V. Zaryanov, I. R. Kochetkov, E.E. Karyakina, A.K. Yatsimirsky, A. A. Karyakin. Hydroxy acids imprinted boronate substituted polyaniline: towards improvement of the advanced affinity transducer. Статья подготовлена к печати.

## Осаждение палладийсодержащих слоев как активных компонентов мембран для очистки водорода

Доровских С.И., Николаева Н.С., Шушанян А.Д., Викулова Е.С.,  
Пархоменко Р.Г., Басова Т.В., Морозова Н.Б.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева 3, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: nikolaeva@niic.nsc.ru

Стремительно растущая потребность в экологическом топливе – водороде – стимулирует развитие эффективных способов его получения. Одним из таких способ является одностадийный процесс разделения газовых смесей, содержащих водород, с использованием неорганических мембран. В данной работе для получения активных компонентов мембран – палладиевых слоев допированных Cu, Ru, Ag, Au и т.д. – использован метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), позволяющий получать слои с необходимыми характеристиками при относительно низких температурах.

Проведены работы по синтезу и исследованию термических свойств летучих моно- и биметаллических комплексов Pd, Cu, Ru, Ag и Au – MOCVD прекурсоров, разработаны методики осаждения палладийсодержащих слоев. С использованием совокупности физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ) исследовано влияние природы прекурсоров и параметров MOCVD экспериментов на состав, структуру и морфологию палладийсодержащих пленок.

По разработанным и модифицированным методиками с выходами до 90% получены комплексы Pd(II), Cu(I, II), Ru(II, III), Ag(I) и Au(III) с алкильными, ацетатными, дитиофосфатными, диенильными, β-дикетонатными, β-иминокетонатными лигандами. Предложены и реализованы подходы к синтезу биметаллических комплексов Pd-Cu и Pd-Ru. Впервые получены  $M(NMe_2i-acac)_2$ ,  $M(NMe_2i-tfac)_2$  ( $M = Pd, Cu$ ),  $Pd(acacen)$ ,  $[Pd(acacen)Cu(hfac)]_2$ ,  $Ru(thd)_3$  [1],  $[Ag(phen)]_2$  [2] и  $[Ag(phen)(hfac)]_2$ , где  $NMe_2i-acac - Me(CO)CHC(NNMe_2)Me$ ,  $NMe_2i-tfac - Me(CO)CHC(NNMe_2)CF_3$ ,  $H(acacen) - Me(CO)CH_2CMe(N-CH_2-CH_2-N)CMeCH_2(CO)Me$ ,  $hfac - CF_3(CO)CHC(CO)CF_3$ ,  $thd - ^tBu(CO)CHC(CO)^tBu$ ,  $phen - C_{12}H_8N_2$ , и исследованы их структуры.

Методом термогравиметрии изучено термическое поведение ряда комплексов Pd, Cu, Ru, Ag и Au в конденсированной фазе. На примере β-дикетонатных производных Pd, Cu исследовано влияния типа заместителей в лигандах на летучесть комплексов и построены качественные ряды летучести. Показано, что введение  $CF_3$ - заместителей, а также, в случае β-иминокетонатов, заместителей при донорных атомах азота повышает летучесть комплексов Pd, Cu. Для комплексов  $M(NMe_2i-tfac)_2$  впервые измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования (табл. 1).

Таблица 1 – Термодинамические параметры процессов парообразования для  $M(NMe_2i-tfac)_2$

Комплекс	Метод	Процесс	$\ln(P, \text{ атм.}) = A - B/(T, K)$		$\Delta$	$\Delta$	$\Delta T, K$	n
			A	B				
$Pd(NMe_2i-tfac)_2$	Кнудс.	субл.	34,78	16967	141,0±3,1	289,1±8,6	340-361	6
$Cu(NMe_2i-tfac)_2$	Кнудс.	субл.	28,16	13935	115,8±3,6	234,0±10,7	321-351	6
		*	исп.	19,89	10662	88,6	165,3	-

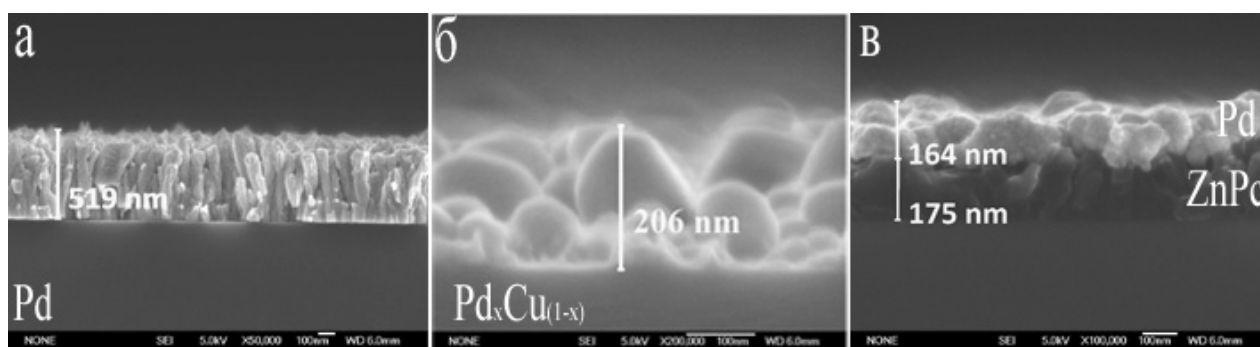
\*Вычислено с использованием данных ДСК ( $\Delta_{пл} H_{Тпл}^{\circ} = 27,2 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{пл} S_{Тпл}^{\circ} = 68,7 \pm 0,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ )

На основании исследования физико-химических свойств комплексов Pd, Cu, Ru, Ag и Au следующие соединения –  $Pd(hfac)_2$ ,  $Pd(MMei-acac)_2$  ( $MMei-acac - Me(CO)CHC(NMe)Me$ ),  $Pd(NMe_2i-tfac)_2$  и  $Cu(NMe_2i-tfac)_2$  – выбраны в качестве MOCVD прекурсоров для получения Pd и  $Pd_xCu_{(1-x)}$  слоев.

Проведены эксперименты по осаждению Pd слоев на Si(100) с использованием  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{MMei-acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NMe}_2\text{-tfac})_2$  на LP-MOCVD установке (установке по нанесению слоев при пониженном давлении) в присутствии водорода при общем давлении  $P \sim 4$  Торр. Для каждого прекурсора температуру источника подбирали на основании данных о температурных зависимостях давления насыщенного пара:  $T_{\text{ист.}}(\text{Pd}(\text{hfac})_2) = 50\text{-}60^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ист.}}(\text{Pd}(\text{MMei-acac})_2) = 120\text{-}130^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ист.}}(\text{Pd}(\text{NMe}_2\text{-tfac})_2) = 85^\circ\text{C}$ . В зависимости от типа прекурсора, температуры осаждения Pd слоев лежат в интервале  $110\text{-}200^\circ\text{C}$  (в случае  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  [3]) или  $350\text{-}400^\circ\text{C}$  (в случае  $\text{Pd}(\text{MMei-acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NMe}_2\text{-tfac})_2$ ). Показана принципиальная возможность получения поликристаллических слоев Pd с различной морфологией и толщиной ( $0,05\text{-}1\mu\text{m}$ ) (рис.1, а).

Проведены эксперименты по осаждению  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{(1-x)}$  слоев на Si(100) (рис.1, б) с использованием комбинации  $\text{Pd}(\text{NMe}_2\text{-tfac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{NMe}_2\text{-tfac})_2$  из двух источников на LP-MOCVD и VUV-MOCVD (с УФ-стимуляцией газовой фазы) установках. Температуры источников подбирали на основании данных о температурных зависимостях давления насыщенного пара:  $T_{\text{ист.}}(\text{Pd}) = 85\text{-}87^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ист.}}(\text{Cu}) = 60\text{-}90^\circ\text{C}$ . Эксперименты проводили в присутствии водорода в интервале  $T_{\text{осажд.}} = 350\text{-}400^\circ\text{C}$  и  $P = 2\text{-}4$  Торр. В зависимости от температуры источников получены  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{(1-x)}$  слои с различным соотношением металлов, где  $x$  варьируется от 0.20 до 0.85. Показано, что слои, осажденные при УФ-стимуляции, состоят из зерен с размерами  $200\text{-}300$  нм, тогда как в отсутствие УФ-стимуляции наблюдается рост мелкозернистых (до 50 нм) слоев.

Впервые получены гибридные двухслойные структуры на основе палладия и фталоцианинов металлов МРс ( $M = \text{Zn}$  или  $\text{Co}$ ) (рис.1, в). Пленки Pd осаждали на слои фталоцианинов металлов из  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  при  $T_{\text{ист.}} = 50\text{-}60^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{осажд.}} = 130\text{-}200^\circ\text{C}$ ,  $v(\text{Ar}/\text{H}_2) = 2\text{-}10$ ,  $P = 2\text{-}4$  Торр. Показано, что полученные таким способом гетероструктуры сочетают в себя сенсорные свойства МРс ( $M = \text{Zn}$  или  $\text{Co}$ ) и селективность по водороду Pd слоя.



**Рис.1** Микроструктура поперечного среза палладийсодержащих слоев.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10014.

Публикации по гранту

[1] Сысоев С.В., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Жерикова К.В., Громилов С.А., Морозова Н.Б., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В. Журн. структур. химии, 2016, 57, № 4, 865-867. (doi: 10.15372/JSC20160431)

[2] Федосеев И.С., Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Смоленцев А.И., Галямов М.Р., Морозова Н.Б. Журн. структур. химии, 2017 (в печати).

[3] Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Nikolaeva N.S., Shushanyan A.D., Parkhomenko R.G., Morozova N.B., Basova T.V., Sci. Adv. Mater., 2016 (в печати).

## Синтез 3-бензилидениндолин-2-онов при формировании сфокусированных библиотек

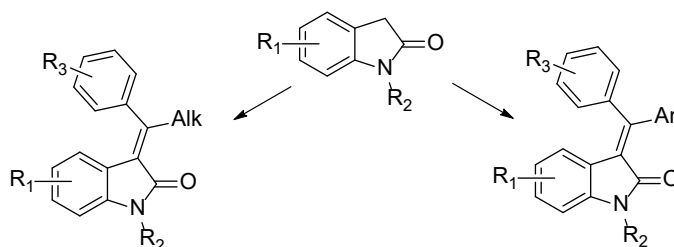
*Новикова Д.С., Семенов М.С., Гарабаджиу А.В., Трибулович В.Г.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский проспект 26, г. Санкт-Петербург, 190013; эл. почта: dc.novikova@gmail.com

Индолиноновый скелет относится к числу наиболее используемых при направленном конструировании лекарственных препаратов. Соединения, построенные на его основе, обладают разнообразной биологической активностью и способны воздействовать на важнейшие сигнальные каскады (p53, АМРК и др.).

Наиболее распространенным способом получения 3-бензилидениндолин-2-онов является конденсация Кневенагеля. Чаще всего в качестве карбонильной компоненты реакции используются альдегиды. Так, конденсацией замещенного оксindoла с различными альдегидами в этаноле в присутствии вторичных аминов была получена серия ингибиторов MDM2. Однако, учитывая особенности связывания низкомолекулярного соединения с активным сайтом белка, наиболее интересными являются структуры, полученные с использованием различных кетонов в качестве карбонильных соединений.

Конденсация оксindoла с арил-алкильными кетонами проходит сложнее и в более жестких условиях. Продолжительное кипячение в толуоле в присутствии основания с азеотропной отгонкой воды позволяет получить 3-бензилидениндолин-2-оны с выходами до 90–95 %. Однако, при использовании бензофенонов продукты реакции образуются только в следовых количествах (выходы 1–5%). Модификация метода (использование ацетата аммония в качестве катализатора) позволяет увеличить выходы в реакции конденсации оксindoлов с бензофенонами до 20%.



**Рис. 1.** Схема получения биологически активных 3-бензилидениндолин-2-онов

Одним из методов образования С=С связи является реакция МакМурри (Ti-катализируемая восстановительная конденсация карбонильных соединений), которая была использована для увеличения выхода целевых продуктов. Однако для производных изатина в условиях реакции нами было установлено раскрытие азотсодержащего кольца.

Наиболее универсальной методикой получения 3-бензилидениндолин-2-онов оказалась Ti-катализируемая конденсация Кневенагеля, для которой были показаны не только хорошие выходы в случае использования как арил-алкильных кетонов, так и бензофенонов, но и возможность контроля соотношения E/Z-изомеров продуктов, образующихся при реакции. Получение изомеров, разделяемых хроматографическим методом, обеспечивает более широкое варьирование структур, используемых при формировании сфокусированных библиотек биологически активных соединений.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10358.



## Разработка нового типа реакционной способности донорно-акцепторных циклопропанов

Новиков Р.А., Томилов Ю.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: tom@ioc.ac.ru; novikovfff@bk.ru

Донорно-акцепторные циклопропаны — это активированные реакционноспособные трехчленные углеродные циклы, которые очень широко используются в современном органическом синтезе, с последующим самым разнообразным прикладным использованием получающихся соединений, начиная от функциональных материалов и заканчивая новым поколением лекарственных препаратов.

В рамках данного проекта РНФ нами обнаружен новый тип реакционной способности донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ), которые под действием галогенидов галлия выступают в качестве источников четных 1,2- и 1,4-диполей вместо классических нечетных 1,3-диполей за счет миграции положительного заряда от бензильного центра. Это достигается за счет генерирования *in situ* относительно стабильного галлиевого 1,2-илидного интермедиата, который далее вводится в реакции с различными субстратами. На основе данного подхода разработан новый класс процессов изомеризации, димеризации ДАЦ, их циклоприсоединения и аннелирования с алкенами, ацетиленами, диенами, альдегидами и циклопропанами, а также более сложных каскадных реакций.

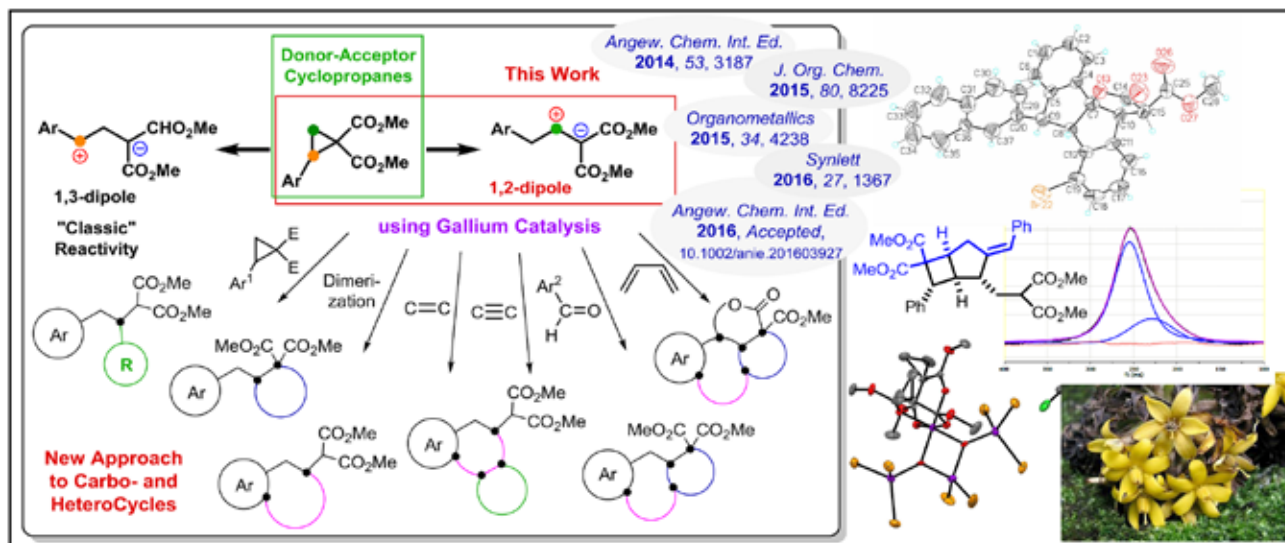


Рис. 1. Основная концепция нового подхода в химии ДАЦ, разработанная нами в рамках данного проекта РНФ.

Полученные данные по новому типу реакционной способности ДАЦ значительно расширяют синтетические возможности этого класса циклопропанов, на их основе разработаны новые эффективные подходы к синтезу полифункциональных карбо- и гетероциклических структур с высокой регио- и диастереоселективностью.

Получаемые карбо- и гетероциклы представляют интерес в качестве синтонов в органическом синтезе, соединений, обладающих широким спектром биологической активности, в том числе противораковой, в качестве лигандов для катализа стереоселективной полимеризации алкенов, гидроаминирования и др. процессов, а также в качестве прекурсоров для получения функциональных материалов и соединений, проявляющих люминисцентные свойства.

В ходе выполнения данного проекта в области химии ДАЦ нам удалось выйти на уровень

топовых зарубежных лабораторий, с публикаций результатов исследований в лучших отечественных и иностранных журналах. Результаты работы представлены на крупных международных конференциях в Германии, Сингапуре, Шанхае и Москве. Высокая практическая и научная ценность и значимость нового подхода в химии ДАЦ отмечена двумя нашими недавними публикацией в "Angewandte Chemie" — одном из самых высокорейтинговых журналов в мире по химии (Impact Factor 11.7). (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3187; и [1]), что является выдающимся результатом для российской лаборатории.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-01054.**

#### Публикации по гранту

- [1] Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Y.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, Accepted, Early View (doi: 10.1002/anie.201603927).
- [2] Novikov R.A., Tarasova A.V., Tomilov Y.V., *Synlett*, 2016, 27, 1367–1370 (doi: 10.1055/s-0035-1561389).
- [3] Novikov R.A., Tarasova A.V., Korolev V.A., Shulishov E.V., Timofeev V.P., Tomilov Y.V., *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 8225–8235 (DOI: 10.1021/acs.joc.5b01179).
- [4] Novikov R.A., Potapov K.V., Chistikov D.N., Tarasova A.V., Grigoriev M.S., Timofeev V.P., Tomilov Y.V., *Organometallics*, 2015, 34, 4238–4250 (doi: 10.1021/acs.organomet.5b00399).
- [5] Salikov R.F., Belyy A.Y., Khusnutdinova N.S., Vakhitova Y.V., Tomilov Y.V., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2015, 25, 3597–3600 (doi: 10.1016/j.bmcl.2015.06.070).
- [6] Novikov R.A., Tarasova A.V., Tomilov Y.V., *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 341–343 (doi: 10/1016/j.mencom.2015.09.007).
- [7] Novikov R.A., Tomilov Y.V., *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 1–10 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.01.001).
- [8] Новиков Р.А., Тарасова А.В., Томилов Ю.В., *Изв. АН, Сер. Хим.*, 2014, №12, 2737–2740 (doi: 10.1007/s11172-014-0808-z).
- [9] Novikov R.A., Tarasova A.V., Suponitsky K.Y., Tomilov Y.V., *Mendeleev Commun.*, 2014, 24, 346–348 (doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.011).

## Атом-эффективные синтетические подходы к гетероциклическим соединениям и макроциклам

*Носова Э.В., Зырянов Г.В., Копчук Д.С., Ковалев И.С.*

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, ул. С. Ковалевской, д. 22 / ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: emily74@rambler.ru

Все большее развитие в органическом синтезе получают методологии, основанные на создании таких условий проведения химических реакций, которые либо не зависят от сольватационных эффектов, например при проведении процессов в растворе или расплаве реагентов, в суперкритических средах или в полимерных матрицах, либо значительным образом снижают влияние растворителя на ход реакции, например при проведении процесса в ионных жидкостях.

Особое внимание при выполнении проекта уделяется развитию синтетических методологий в отсутствие растворителя (в условиях механоактивации, реакций в суперкритических средах ( $\text{CO}_2$ ), ионных жидкостях, полимерных матрицах и т.д.), а также применению данных условий к селективным атом-экономным реакциям: присоединения, (гетеро)конденсации, С-С и С-Х кросс-сочетания, в том числе и каталитическим [1-3].

В рамках настоящего проекта получены новые представители (гетеро)циклофанов с различными размерами макроциклических колец и разным числом (гетеро)атомов в неароматических фрагментах. Для получения новых производных пиллар[5]аренов использованы реакции в среде суперкритического  $\text{CO}_2$ . Достоинством использования данной среды является ее низкая полярность (дипольный момент равен 0) при хорошей растворяющей способности (за счет квадрупольного момента), что должно способствовать образованию пиллар[5]аренов.

Для получения новых (олиго)азиновых, азольных и других систем исследованы реакции в среде соответствующих енаминов в отсутствие растворителя. Достоинствами таких превращений является то, что использование процедуры без участия растворителя может сопровождаться процессами дополнительной трансформации функциональных групп, например восстановлением нитрогруппы, трихлорметильной группы или цианогруппы. Еще одним преимуществом метода являются более высокие выходы продуктов, малое время реакции, отсутствие необходимости проведения отдельной стадии ароматизации продуктов с элиминированием молекулы амина, в большинстве случаев отсутствие необходимости дополнительных методов очистки (например, колоночной хроматографии) продуктов. Целевыми продуктами данных превращений являются производные хинолинов, фенантридинов, (аза)трифениленов, в том числе содержащие фтор- и трифторметильные группы.

Для изучения взаимодействия с 1,2,4-триазидами, 1,2-диазидами, включая гетероциклические аналоги, 1,2,4,5-тетразидами в отсутствие растворителя использованы различные формы ариновых прекурсоров. Осуществлен синтез новых материалов для молекулярной электроники в условиях «solvent-free» и «transitional metal-free», т.е. без катализатора и в отсутствие растворителя. Исследованы пути получения новых гетероциклических систем при проведении мультикомпонентных реакций в среде ионных жидкостей. Ионные жидкости одновременно активируют электрофильные реагенты, так как они являются донорами водородных связей, тогда как анионный фрагмент ионных жидкостей выступает в качестве акцептора водородной связи. Фрагмент C2-N молекулы имидазола в ионной жидкости активирует азотсодержащие функциональные группы, анионные фрагменты ( $\text{SO}_3^-$  и другие) боковых групп могут стабилизировать интермедиаты в реакциях посредством электростатических взаимодействий. Таким образом, имеется возможность создания особых условий для предорганизации двух субстратов и ориентирования направления реакции в сторону образования целевого продукта.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-43-02020.**

## Публикации по гранту

[1] Nosova E.V., Moshkina T.N., Lipunova G.N., Korchuk D.S., Slepukhin P.A., Baklanova I.V., Charushin V.N. *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 2876–2881.

[2] Липунова Г.Н., Носова Э.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. *Успехи химии*, 2016, 85, 759–793.

[3] Korchuk D.S., Cherpugov N.V., Gorbunov E.B., Zyryanov G.V., Kovalev I.S., Nosova E.V., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2016, in press.

## Влияние локального химического состава границ зерен на коррозионную стойкость субмикроструктурного титанового сплава Ti-5Al-2V

Копылов В.И.<sup>1,2</sup>, Чувильдеев В.Н.<sup>1</sup>, **Нохрин А.В.<sup>1</sup>**, Козлова Н.А.<sup>1</sup>, Табачкова Н.Ю.<sup>3</sup>, Чезуров М.К.<sup>1</sup>, Берендеев Н.Н.<sup>1</sup>, Мурашов А.А.<sup>1</sup>, Смирнова Е.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, [Nokhrin@nifti.unn.ru](mailto:Nokhrin@nifti.unn.ru)

<sup>2</sup> Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, г. Минск, Беларусь, ул. Купревича, 10

<sup>3</sup> НИТУ «МИСИС», 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

Целью работы является изучение влияния структурно-фазового состояния границ зерен на склонность к коррозионному и коррозионно-механическому разрушению  $\alpha$  - и псевдо- $\alpha$  титановых сплавов, используемых в атомном машиностроении. Особое внимание уделено исследованию влияния состояния границ зерен на склонность титановых сплавов к горячей солевой межкристаллитной коррозии (МКК) – основному разрушающему процессу для материалов теплообменного оборудования современных ядерно-энергетических установок.

Проведены исследования влияния локального химического состава границ зерен псевдо- $\alpha$  титанового сплава Ti-5Al-2V (промышленное обозначение ПТ-3В) на склонность к горячей солевой МКК. Субмикроструктурная (СМК) структура формировалась с использованием метода равноканального углового прессования (РКУП) при температуре 450-475 °С.

Испытания на МКК проводились в смеси солей NaCl:KBr в течение 500 ч при температуре 250 °С. Испытания на коррозионную усталость проводились в 3%-ном водном растворе NaCl по схеме «консольный изгиб» при комнатной температуре.

Показано, что после испытаний на МКК в структуре титанового сплава наблюдаются два типа коррозионных дефектов, связанных с наличием в структуре титанового сплава участков структуры с существенно различным размером зерна, а также с наличием границ зерен, концентрация ванадия на которых существенно отличается от концентрации ванадия в кристаллической решетке. Дефекты МКК первого типа располагаются по границам зерен сплава обогащенных ванадием, а дефекты второго типа – по обычным границам зерен. Установлено, что наибольшей склонностью к МКК обладают границы зерен, обладающие повышенной концентрацией ванадия по сравнению с концентрацией ванадия в решетке  $\alpha$ -Ti.

Испытания на коррозионную усталость показывают, что коррозионно-усталостная трещины распространяются, преимущественно, по границам между участками структуры с различным размером зерна (зона I и зона II), а также вдоль границ, содержащих повышенную концентрацию легирующих элементов (ванадия).

Установлено, что использование РКУП позволяет одновременно повысить прочность, пластичность, стойкость к межкристаллитной горячесолевой коррозии и коррозионно-усталостному разрушению титанового сплава ПТ-3В.

Во время РКУП, проходящего при повышенных температурах, наряду с формированием новых границ зерен, осуществляется диффузионное перераспределение атомов легирующих элементов от «старых» границ к «новым». Ванадий, концентрация которого на исходных границах крупнокристаллического сплава велика, «выравнивая концентрацию» диффундирует по границам на сформированные в процессе РКУП «чистые» границы зерен. При этом локальная концентрация атомов ванадия на границах, в силу заметного увеличения общей площади границ зерен становится ниже. Это приводит к уменьшению разницы концентраций алюминия и ванадия между кристаллической решеткой и границей зерна титанового сплава и, как следствие, обеспечивает повышение его стойкости к горячей солевой МКК.

Показано, что стойкость СМК сплава к горячей солевой МКК в 4-6 раз превышает коррозионную стойкость крупнокристаллического сплава. Время инкубационного периода до зарождения коррозионно-усталостной трещины в 8 раз превышает время инкубационного периода для крупнокристаллического сплава при тех же значениях амплитуды напряжения.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-13-00066).

## Предсказание констант скоростей реакций $S_N2$ и $E2$ с применением подхода конденсированного графа реакции

*Нугманов Р.И.<sup>1</sup>, Маджидов Т.И.<sup>1</sup>, Гимадиев Т.Р.<sup>1,2</sup>, Баскин И.И.<sup>3</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>, Варнек А.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Казанский Федеральный Университет, Казань, у. Кремлевская 18;

<sup>2</sup> Страсбургский Университет, Франция, Страсбург, у. Б. Паскаля 1;

<sup>3</sup> Московский Государственный Университет, Москва, Ленинские горы 1;

эл. почта: rainugmanov@kpfu.ru

Константа скорости реакции чрезвычайно важная характеристика, которая дает возможность не только оценить динамику химического процесса, но и вычислить выход продуктов, оценить селективность и прочее. В то же самое время, современные химики используют эмпирические правила для того, чтобы качественно оценить скорость химических реакций.

В этой работе мы показываем пример успешного применения метода Конденсированного Графа Реакции (CGR) для моделирования свойств реакции. В качестве исходных данных были использованы реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) и бимолекулярного элиминирования ( $E2$ ). Химические реакции двух типов ( $E2$  и  $S_N2$ ), их условия и логарифмы констант скорости ( $\log k$ ) были вручную собраны из литературы [1] в базу данных. Было собрано, в общей сложности, 1043 реакций  $E2$  типа и 2100 реакций  $S_N2$  типа, протекающие в различных условиях и растворителях. Каждая реакция была представлена в виде CGR, после чего была использована для генерации фрагментных дескрипторов ISIDA [2] с добавлением дескрипторов, описывающих растворитель (полярность, поляризуемость, кислотность, основность) и температура. Модели были построены с использованием метода опорных векторов и подбором параметров генетическим алгоритмом. Качество моделей было оценено с использованием коэффициента детерминации ( $Q^2$ ) и среднеквадратичного отклонения предсказанных величин от экспериментальных (RMSE). Статистика модели была получена в ходе процедуры пятикратного скользящего контроля, повторенного 30 раз. Результирующие предсказания производятся с использованием ансамблевого подхода, и показывают хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными ( $Q^2_{\text{cons}}=0.75$ ,  $RMSE_{\text{cons}}=0.69$  для  $E2$  реакций и  $Q^2_{\text{cons}}=0.72$ ,  $RMSE_{\text{cons}}=0.81$  для  $S_N2$  реакций). Таким образом, подход CGR успешно показал себя для предсказания констант скорости реакций на основе классических фрагментных моделей.

**Работа выполнена при поддержке гранта №14-43-00024.**

Публикации по гранту

1. T. I. Madzhidov et al. Russ. J. Org. Chem., 2014, 50 (4), 459-463.
2. T. I. Madzhidov et al. J. Struct. Chem., 2016, 56(7), 1227-1234.
3. R. I. Nugmanov et al. J. Struct. Chem., 2014, 55(6), 1026-1032.

## Гидродинамический анализ инновационных, катионных полимеров для применения в генной терапии

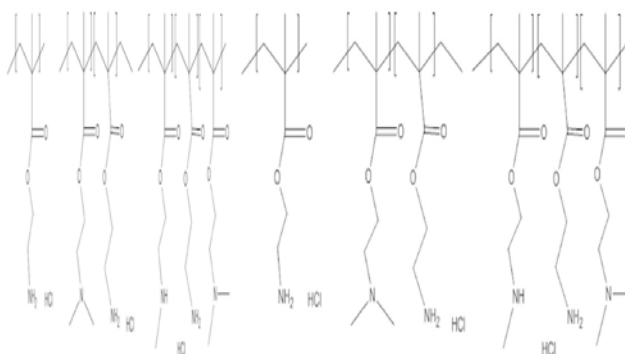
*Перевязко И.Ю.,<sup>1\*</sup> Трюшлер А.,<sup>2</sup> Губарев А.С.,<sup>1</sup> Лебедева Е.В.,<sup>1</sup> Шуберт У.,<sup>2</sup> Цветков Н.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Кафедра Молекулярной Биофизики и Физики Полимеров, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб. 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория Органической и Макромолекулярной Химии, Йенский Университет им. Фридриха Шиллера, Хумболдтштрассе. 10, 07743, Йена, Германия

\*igor.perevyazko@gmail.com;

Новые полимерные и полимерно-композиционные материалы играют важную роль в разработке и внедрении инновационных методов и подходов к созданию наноструктур и многокомпонентных систем с заданными свойствами, которые могут быть использованы в различных областях науки и промышленности, включая современную медицину и фармакологию. В данном исследовании линейные первичные, вторичные и третичные амины, содержащие метакрилаты были синтезированы с использованием метода полимеризации обратимого присоединения-фрагментации полимерной цепи - (RAFT). Таким образом была получена серия полимеров с различной химической структурой (рисунок 1) в широком диапазоне молярных масс (8,000 – 130,000 г·моль<sup>-1</sup>).



**Рисунок 1** Химическая структура синтезированных полимеров

Использование полимерных материалов, в частности, при создании функциональных нано-систем для контролируемой доставки генетического материала или медицинских препаратов в клетки организма, требует знания детальной информации о молекулярных и конформационных свойствах исходного полимера. Наличие множественных зарядов в основной полимерной цепи делает анализ катионных полимеров проблематичным и большинство стандартных методов анализа (эксклюзионная хроматография, ЯМР, масс спектрометрия) не всегда дают корректные результаты. В этой связи, для детального изучения, а также количественного описания молекулярных свойств и исследования влияния химического строения на конечные характеристики синтезированных полимеров был применен уникальный набор аналитических методов, таких как аналитическое ультрацентрифугирование, двулучепреломления в потоке, изотермальная диффузия, а вискозиметрия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10148.

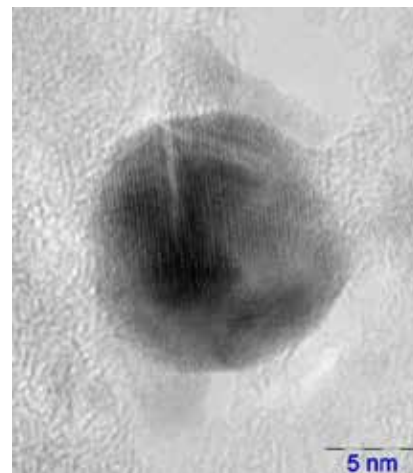
## Изучение серебряных наночастиц стабилизированных модифицированным ПЭГ

*Перевязко И.Ю.,\* Лезов А.А., Губарев А.С., Михайлова М.Е., Убийвовк Е.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю., Цветков Н.В.*

Кафедра Молекулярной Биофизики и Физики Полимеров, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб. 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

В последние десятилетия, научными, уделяется большой интерес изучению наночастиц на основе благородных металлов (золото, серебро, платина). Повышенный интерес к данным объектам объясняется их уникальными свойствами. В частности, системы содержащие частицы на основе благородных металлов имеют широкие перспективы для использования в качестве компонентов для создания наноматериалов в области микроэлектроники и оптических приборов, в получении высокой производительности и селективных катализаторов для синтеза новых композиционных материалов, которые используются в современной медицине, фармакологии, косметики и пищевой промышленности.

В данном исследовании полиэтиленгликоль (ПЭГ) был модифицирован концевыми дендритными фрагментами, содержащими аминогруппы. Модифицированный ПЭГ может выступать в качестве восстановителя и стабилизатора серебряных наночастиц. Исследование процесса формирования частиц, различных факторов влияющих на этот процесс и их конечных свойств является первостепенной задачей в сфере изучения данных объектов и их дальнейшего применения. Для решения этой проблемы были использованы молекулярно гидродинамические методы (динамическое рассеяние света, скоростная седиментация), а также просвечивающая электронная микроскопия. В работе было продемонстрировано формирование данных частиц, кроме того были изучены их молекулярно-гидродинамические характеристики и морфологические свойства.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10148.



## Направленный синтез силсесквиоксан-гуминовых систем с заданными мелиоративными свойствами

*Перминова И.В., Воликов А.Б., Куликова Н.А., Жеребкер А.Я.,  
Пономаренко С.А., Холодов В.А.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991;  
эл. почта: iperm@med.chem.msu.ru

Научная новизна задачи, поставленной в проекте, – воспроизведение природных механизмов поддержания плодородия почв и минерального питания растений в «зеленых» технологических решениях, направленных на конструирование гуминовых мелиорантов и удобрений с оптимизированным высвобождением микроэлементов. В качестве природных механизмов улучшения гумусного состояния почв рассматривается стабилизация пула органического углерода за счет замедления его разложения в результате «экранирования» гидрофобными доменами зрелых биоинертных гуминовых веществ (ГВ). Для воспроизведения данного механизма в виде технологического решения предлагается создать мелиоранты на основе наиболее биоинертных – угольных ГВ, способные эффективно закрепляться в минеральном и органо-минеральном слое, создавая обширные гидрофобные домены.

На данной стадии проекта для получения таких мелиорантов выполнены исследования по специфике молекулярной организации и гидрофобным свойствам ГВ угля. Изучение молекулярного состава ГВ, выделенных из различных типов угля [1], показано преобладание ароматических компонентов в составе выветрелых окисленных углей (леонардитов) по сравнению с бурными углями (лигнитами), обогащенными алифатическими компонентами. Сравнительная оценка гидрофобности ГВ угля и природных вод на примере взаимодействия с пиреном [2] показала высокое сродство угля к связыванию гидрофобных соединений. Особо следует отметить эксперименты с мечеными тритием препаратами гуминовых кислот угля, выделенных из леонардита, которые показали способность этого типа ГВ проникать в ткани растений и, в частности, накапливаться во внутренней части корня – эндодермисе [3]. Введение тритиевой мугольных ГК и ее детекция с помощью микроавтордиографии позволили впервые получить прямые экспериментальные подтверждения поступления гуминовых веществ в растения и установить картину их распределения в тканях на примере растений пшеницы.

Указанные исследования стали обоснованием для выбора гуминовых кислот высокоокисленного лигнита (леонардита) в качестве гуминовой основы для разработки биоинертных почвенных мелиорантов. При этом для контролируемой иммобилизации в почвенном слое гуминовым кислотам леонардита необходимо было придать способность прочно связываться с почвенными минералами и делать это в заданный момент времени. Для решения указанной задачи была использована модификация гуминовых веществ аминоалкоксилорганосиланами в водной среде, без применения органических растворителей, в полном соответствии с принципами «зеленой» химии [4]. Аминоалкоксилорганосиланы обладают уникальным свойством – замедленным гидролизом в водной среде, что сделало их органосиланами выбора для модификации ГВ. Было показано, что ГВ катализирует гидролиз и полимеризацию аминоорганосиланов с формированием силсесквиоксан-гуминовой супрамолекулярной системы (Рис. 1А). Указанная система обладает способностью образовывать сетки с различной плотностью сшивок и фрактальной размерностью, которые определяются начальными условиями – рН среды и концентрациями реагентов, а так же временем протекания реакции. Проведенные эксперименты позволили установить оптимальные условия иммобилизации силоксан-гуминовой системы на самом сложном объекте - на песке, а так же продемонстрировать способность иммобилизованного мелиоранта к сорбции гидрофобных органических соединений (на примере диазокрасителя) (Рис. 1В,С). Это подтверждает перспективность применения полученных силоксан-гуминовых мелиорантов на основе гуминовых кислот леонардита для создания биоинертных гидрофобных доменов в почве, способных препятствовать быстрому разложению свежего органического вещества.

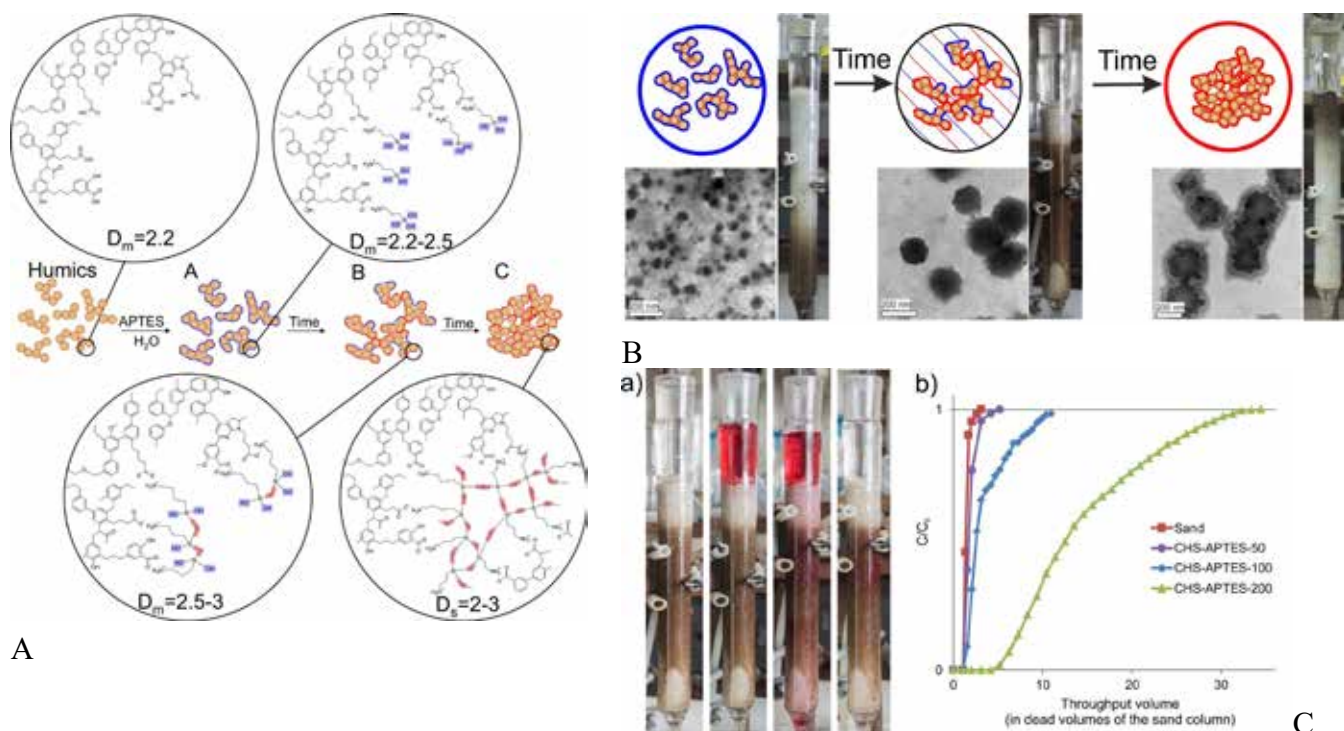


Рис. 1. Формирование силсеквиоксан-гуминовой системы и ее иммобилизация на кварцевом песке. А) концептуальная модель эволюции силсеквиоксан-гуминовой сетки (СГС) во времени; В) определение оптимальных условий иммобилизации СГС на песке; С) сорбция гидрофобного диазокрасителя на иммобилизованной СГС.

В проекте показано, что дополнительным преимуществом использования аминоорганосиланов для модификации ГВ является их питательная ценность как источников азота замедленного высвобождения для растений [5].

Применение разрабатываемых кремнийгуминовых препаратов как мелиорантов комплексного действия для повышения деградационной устойчивости почв и их плодородия позволит разработать новые агротехнологии, нацеленные на развитие устойчивого сельского хозяйства, что является ключевой задачей при обеспечении стабильной высокой урожайности сельскохозяйственных культур и, как следствие, неотъемлемым компонентом программ, направленных на оптимизацию питания населения России.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-14-00167.

Публикации по гранту

- [1] Zhrebker A.Ya, Kostyukevich Yu I., Kononikhin A.S., Nikolaev E.N., Perminova I.V. Mendeleev Commun., 2016, 26, 446 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.028).
- [2] Shirshin E.A., Budylin G.S., Grechischeva N.Yu, Fadeev V.V., Perminova I.V. Photochem. Photobiol. Sci., 2016, 15, 889 (doi: 10.1039/C6PP00052E).
- [3] Kulikova N.A., Abroskin D.P., Badun G.A., Chernysheva M.G., Korobkov V.I., Beer A.S., Tsvetkova E.A., Senik S.V., Klein O.I., Perminova I.V. Sci. Rep., 2016, 6, 28869 (doi: 10.1038/srep28869).
- [4] Volikov A.B., Ponomarenko S.A., Gutsche A., Nirschl H., Hatfield, K., Perminova I.V. RSC Adv., 2016, 6, 48222 (doi: 10.1039/C6RA08636E).
- [5] Kulikova N.A., Filippova O.I., Volikov A.B., Perminova I.V. J. Soils Sedim., 2016 (doi: 10.1007/s11368-016-1507-1).

## Сплавные наночастицы и наноструктуры несмешивающихся металлов: стратегия синтеза, термическая стабильность, каталитические свойства

Шубин Ю.В.<sup>1</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. Лаврентьева 3, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: plus@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090

Значительный объем современных исследований сосредоточен на изучении сплавных би- и полиметаллических наночастиц и их ансамблей. Из практически важных применений таких материалов наиболее перспективными и разработанными являются гетерогенный катализ, создание модулей хранения данных, оптических преобразователей и биосенсоров, медицинская диагностика и терапия. Химические и физические свойства таких наносплавов могут настраиваться изменением состава, атомного упорядочения и размера частиц, что, в совокупности с синергетическим эффектом и богатыми возможностями по изменению структуры сплава, приводит к расширению перспективных областей их использования.

В докладе освещается синтетический подход к получению новой группы материалов – наноразмерных сплавных частиц и композитных структур несмешивающихся металлов, а также результаты изучения их фундаментальных свойств: атомной структуры и морфологии, электронных свойств поверхности, термической устойчивости, химической и каталитической активности. Объектами исследования являются метастабильные наносплавы несмешивающихся или ограниченно смешивающихся в термодинамически равновесном (массивном) состоянии металлов: Au-Ir, Au-Rh – нет взаимной растворимости в твердом состоянии; Au-Pt, Pd-Rh, Ir-Pt, Pd-Ru – ограниченная область существования твердых растворов, Pd-Re, Ir-Re – системы перитектического типа, с ограниченными областями существования твердых растворов. Под термином «наносплав» подразумевается наноразмерная частица твердого раствора или структура, построенная на основе таких частиц.

В силу особенностей неравновесного состояния, получаемые в работе наносплавы, обладают комплексом физико-химических и электронных свойств поверхности, которые не реализуются в равновесных сплавах. Специфическая атомная и электронная структура метастабильных сплавов определяющим образом отражается на адсорбционных и каталитических свойствах активных биметаллических центров, что открывает перспективу создания нового класса каталитических систем.

В работе применен оригинальный синтетический подход получения наносплавов, основанный на восстановительном термолизе специально приготовленных многокомпонентных соединений-предшественников («single-source precursors» или «multi-metal single precursors») – веществ, в которых компоненты сплава «перемешаны» на молекулярном уровне и имеют максимально близкие взаимные расстояния. В качестве предшественников использованы двойные комплексные соли с общей формулой  $[M'L'_n]_x[M''L''_m]_yX_z$ , содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, а также изоморфные твердые растворы комплексов, содержащие два металла в задаваемом при синтезе соотношении. Примеры таких соединений:  $[AuEn_2][Ir(NO_2)_6] \cdot nH_2O$ ,  $[AuEn_2][Rh(NO_2)_6] \cdot nH_2O$ ,  $[AuEn_2]_x[Ir(NO_2)_6]_{1-x} \cdot nH_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$ ,  $[AuEn_2]_2[Pt(NO_2)_4]_3 \cdot nH_2O$ ,  $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ ,  $[PdEn_2]_3[Rh(NO_2)_6]_2 \cdot 2.67H_2O$ ,  $[RhEn_3][Pd(NO_2)_4]_3 \cdot nH_2O$ ,  $[Pd(NH_3)_4][RuNO(NO_2)_4OH]$ ,  $[Ru(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$ ,  $[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$ .

Проведенные к настоящему моменту исследования показывают возможность синтеза сплавных наночастиц и их ансамблей в системах несмешивающихся металлов в результате термолиза координационных соединений-предшественников с азотсодержащими лигандами (аммиак, этилендиамин, нитрит-ионы). В условиях эксперимента *in situ* изучены стадии формирования

наносплавов при термолизе соединений-предшественников в различных условиях. Исследована термическая устойчивость ряда полученных метастабильных наносплавов.

Предложенный подход позволяет синтезировать сплавные наночастицы несмешивающихся металлов на носителях с развитой поверхностью. В докладе представлены первые результаты изучения каталитической активности и стабильности серии образцов наноразмерных сплавных Pd-Rh катализаторов, приготовленных термолизом многокомпонентных соединений-предшественников непосредственно в фазе носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

**Благодарность.** Исследование выполнено при поддержке гранта РФ (проект №16-13-10192).

## Производные пириимидина – потенциальные стимуляторы регенерации спинного мозга

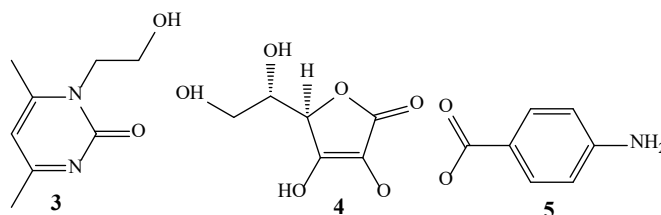
*Повышева Т.В., Галяметдинова И.В., Семенов В.Э., Резник В.С., Челышев Ю.А.*

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, улица Арбузова 8, г. Казань, 420000; эл. почта: t.povysheva@gmail.com

Для сдерживания посттравматической нейродегенерации и преодоления ее последствий достаточно перспективным представляется поиск соединений, которые одновременно обладали бы противовоспалительным, антиоксидантным, цитопротекторным и противоболевым действием. Этим условиям удовлетворяют производные пириимидина. Они являются не только универсальными стимуляторами регенерации различных тканей [1-3], но и обладают выраженным нейротропным действием, поддерживая регенерацию нервных структур.

Нами получены сокристаллы **1,2** 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-(2-оксиэтил)-пириимидона-2 (**3**) – действующего начала стимулятора регенерации лекарственного средства Ксимедон-с-L-аскорбиновой (**4**) и *para*-аминобензойной (**5**) кислотой, соответственно. Изучены нейрогенеративные свойства сокристаллов **1** и **2** на модели дозированной контузионной травмы спинного мозга крысы.

На модели дозированной контузионной травмы спинного мозга крысы изучена потенциальная стимулирующая регенерацию активность сокристаллов **1** и **2**



Пириимидин **3** оказывает стимулирующее влияние на восстановление двигательной функции. По показателям функциональных тестов в открытом поле (BBB) и Rotarod сокристаллы **1,2** более эффективны, чем пириимидин **3** [4-6].

Каждый из трех исследованных соединения обеспечивает большую сохранность ткани спинного мозга, т.к. существенно уменьшает суммарную площадь патологических полостей. По этому показателю сокристаллы **1,2**, оказываются более эффективными, чем пириимидин **3**. Сокристалл **1** в большей мере поддерживает сохранность ткани в зоне вхождения дорсальных корешков (DREZ), а сокристалл **2** в передних рогах (VH) [4-5].

Цитопротекторный эффект исследуемых соединений подтвержден снижением экспрессии каспаз 3 и 7 и может быть частично опосредован противовоспалительным действием вследствие снижения экспрессии провоспалительных цитокинов, в частности фактора некроза опухоли-альфа (TNF-alpha), а также миелопероксидазы (MPO) и циклооксигеназы 2 (COX2).

Количество белка GFAP в реактивных астроцитах возрастает на ранних сроках под действием производных пириимидина в области травмы. Это может свидетельствовать о том, что перестройка астроцитов формирует глиальный рубец, который локализует очаг деструкции ткани после травмы и, следовательно, благоприятно влияет на сохранность спинного мозга. Значительное увеличение GFAP при нейротравме рассматривается в качестве астроглиоза, как источника ингибирования роста аксонов. Снижение к 30 суткам количества белка GFAP и GFAP<sup>+</sup>-клеток связано с положительным эффектом действия сокристаллов **1** и **2**, сдерживающего патоморфологические изменения астроцитов [6].

Новые производные пириимидина поддерживают популяцию миелинообразующих клеток в спинном мозге. Сокристалл **1** более выражено, чем пириимидин **3** сохраняет численность Olig2-иммунопозитивных олигодендроцитов в кортикоспинальном тракте (CST), а также NG2 клеток во всех исследованных зонах белого вещества. В группе с введением сокристалла **2** различия в

численности популяции NG2-иммунопозитивных клеток зарегистрированы только в передних канатиках (VF), где количество этих глиоцитов в 2 раза больше, чем в группе с пиримидином **3** [5].

Пиримидин **3** при экспериментальной травме спинного мозга стимулирует восстановление двигательной функции. По данному критерию сокристаллы **1** и **2** более эффективны, чем пиримидин **3**. В то же время, эти сокристаллы различаются по их влиянию на численность популяции астроцитов и миелообразующих клеток. Это может указывать на возможность действия новых производных пиримидина через различные молекулярные и клеточные мишени.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00014.**

Публикации по гранту

[1] Nazarov N.G., Zobov V.V., Vyshakalyuk A.B., Reznic V.S., Res Jo of Pharm, Bio and Chem Sci., 2015, 6, 1617 (ISSN: 0975-8585).

[2] Vyshakalyuk A.B., Nazarov N.G., Zobov V.V., Semenov V.E., Galyametdinova I.V., Tcherepnev G.V., Reznic V.S., Intern J of Risk & Saf in Med., 2015, 27, 78 (doi: 10.3233/JRS150698).

[3] Выштакалюк А.Б., Назаров Н.Г., Порфирьев А.Г. Зуева И.В., Миннеханова О.А., Маятина О.В., Резник В.С., Зобов В.В., Никольский Е.Е., Док Акад Наук, 2015, 462, 103 (doi: 10.7868/S0869565215130241).

[4] Повышева Т.В., Семенов В.Э., Галяметдинова И.В., Резник В.С., Кнни К.С., Колесников П.Е., Чельшев Ю.А., Бюл. эксп. биол. и мед, 2016, 162, 183.

[5] Повышева Т.В., Семенов В.Э., Галяметдинова И.В., Резник В.С., Кнни К.С., Колесников П.Е., Кузнецова С.В., Чельшев Ю.А. Эксп. клин. фармакол, 2016, 79, 3.

[6] Кнни К.С., Повышева Т.В., Галяметдинова И.В., Латыпов Ш.К., Семенов В.Э., Резник В.С., Колесников П.Е., Кузнецова С.В., Чельшев Ю.А., Хим.-фарм. ж., 2016, в печати.

## Механизмы термического разложения амидоборанов щелочных и щелочноземельных металлов: кластерный подход

*Помогаева А. В., Тимошкин А. Ю.*

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, Университетская наб. 7/9,  
г. Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: avpomogaeva@cc.spbu.ru

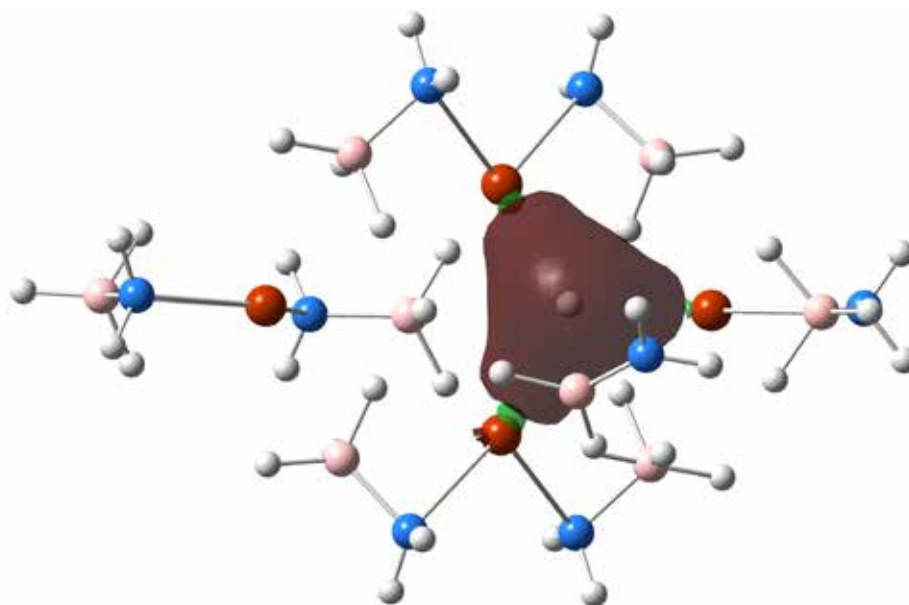
Амидобораны металлов главных подгрупп в последнее десятилетие являются объектами интенсивного научного исследования. Высокое содержание водорода, отсутствие газообразных побочных продуктов и удобный температурный диапазон разложения (~60-120 °С) делают их многообещающими соединениями для водородной энергетики. Теоретическое исследование механизмов разложения амидоборанов металлов необходимо для понимания характерных особенностей химических превращений в этих соединениях, что может не только объяснить наблюдаемые экспериментальные данные, но и наметить направления, ведущие к возможному улучшению их функциональных свойств.

В докладе представлены результаты сравнительного DFT исследования возможных путей выделения водорода из малых кластеров амидоборанов щелочных (например Li) и щелочноземельных (Mg, Ca, Sr) металлов. Кластерный подход, с одной стороны, позволяет проводить исследования химических превращений на молекулярном уровне, с другой стороны, позволяет учесть роль межмолекулярных связей характерных для твердой фазы.

Методом AFIR (индуцирование реакции приложением искусственных сил) определен широкий набор (более 30) возможных путей элиминирования водорода из различных конформаций тетрамера  $[\text{LiNH}_2\text{BH}_3]_4$  [1]. Установлено, что для каждого из рассмотренных конформеров  $[\text{LiNH}_2\text{BH}_3]_4$  после разрыва связи B–H формируется кластер с характерным мотивом  $\text{Li}_3\text{H}$ , геометрия которого аналогична стационарному состоянию свободного кластера  $\text{Li}_3\text{H}$ . Отщепленная при этом молекула  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  соединяется с одной из молекул  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  с образованием олигомера  $\text{LiNH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ . Методом AFIR показано, что на наиболее энергетически выгодном пути элиминирования первой молекулы водорода,  $\text{H}^\delta$  активируется тремя катионами  $\text{Li}^+$  с последующим отщеплением  $\text{H}^\delta$  от олигомера  $\text{LiNH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ .

Дальнейшее исследование показало, что минимальный кластер, воспроизводящий характерные черты элиминирования первой молекулы водорода из амидоборана лития, состоит из трех молекул  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  [2]. Постадийная реакция термического разложения проходит через два основных этапа с приблизительно одинаковыми активационными барьерами: отрыв  $\text{H}^\delta$  последующей олигомеризацией  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  и  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  (32 ккал/моль), и отрыв  $\text{H}^\delta$  от олигомера с последующим выделением  $\text{H}_2$  (36 ккал/моль). Характерной чертой первого этапа является неизменное присутствие мотива  $\text{Li}_3\text{H}$ . На втором этапе этот мотив разрушается с образованием  $\text{LiH}$ , посредством которого  $\text{H}^\delta$  переносится к  $\text{NH}_2$  группе.

Процессы, приводящие к выделению первой молекулы водорода из амидоборанов щелочноземельных металлов, рассматривались для тетрамерных кластеров  $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]_4$ , полученных путем оптимизации фрагментов кристаллической структуры амидоборанов. Показано, что для  $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$  структурные изменения в ходе реакции схожи между собой. Важным результатом является то, что и в этом случае разрыв связи B–H приводит к формированию мотива  $\text{M}_3\text{H}$ . Делокализованная связывающая орбиталь на фрагменте  $\text{Ca}_3\text{H}$  показана на Рис.1. Однако, в отличие от кластеров амидоборана лития, где из фрагмента  $\text{Li}_3\text{H}$  легко выделяется гидрид лития, в случае щелочноземельных металлов фрагмент  $\text{M}_3\text{H}$  оказывается более устойчивым и не может обеспечить доставку  $\text{H}^\delta$  к  $\text{NH}_2$  группе. В результате энергетический барьер для второго этапа (непосредственно ведущего к выделению молекулы водорода), оказывается заметно выше, чем барьер для первого этапа (разрыв связи B–H).



**Рис. 1.** Наивысшая связывающая орбиталь в кластере, образованном после разрыва одной связи В–Н в тетрамере  $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]_4$ .

Энергетические барьеры увеличиваются в ряду  $\text{Mg} < \text{Ca} \leq \text{Sr}$ . В отличие от тетрамеров с  $\text{M} = \text{Ca}$  или  $\text{Sr}$ , реакция олигомеризации  $\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$  с  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  является экзотермичной (-8 ккал/моль), что ведет к повышению энергии активации на втором этапе. Таким образом, именно стабилизация промежуточного состояния позволяет объяснить более высокую температуру начала выделения водорода из амидоборан магния, наблюдаемую в эксперименте.

В целом,  $\text{M}_3\text{H}$  мотив, как показано, играет ключевую роль в ходе реакции термического разложения амидоборанов щелочных и щелочноземельных металлов. Учет этого обстоятельства необходим при моделировании возможных модификаций соединений направленных на улучшение кинетики элиминирования водорода.

Физикохимические расчеты проводились с использованием компьютерного кластера ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ».

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00151

Публикации по гранту

[1] Potomogeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Phys. Chem. A, 2016, 120, 145 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b09924).

[2] Potomogeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Comp. Chem., 2016, 37, 1259 (doi: 10.1002/jcc.24316).



## Поиск элиситоров нового поколения в ряду хлорпроизводных 1,2,3-тиадиазолов

*Прохорова П.Е., Моржерин Ю.Ю.*

Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002;  
эл. почта: p.e.prokhorova@urfu.ru

В последнее десятилетие все большее внимание уделяется экологически чистым технологиям в агрокомплексе и биологически обоснованным методам борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Возрастет потребность в решении задач, связанных с поиском соединений, обладающих различными видами биологической активности и являющихся основой для создания новых препаратов, позволяющих решать многие вопросы сохранения и увеличения урожая сельскохозяйственных культур. Особое место занимают в связи с этим активаторы системной приобретенной устойчивости (СПУ) растений, среди них выделяют два уже используемых синтетических активатора СПУ растений бион и тиадинил, в состав которых входит 1,2,3-тиадиазольный цикл. Следует отметить, что «истинные» активаторы СПУ должны иметь низкую или даже нулевую фунгицидную активность, что делает значимым изучение этого вида активности для поиска активаторов СПУ. Основная особенность СПУ – это быстрая активация нескольких генов, которые находятся в латентном состоянии до тех пор, пока растение не заболит. Когда это происходит, растение реагирует более эффективно, чем без предварительной обработки.

Исследования показали, что системная приобретенная устойчивость эффективна для патогенов различной природы, к которым относятся бактерии, грибы, паразитический гельминт класса Нематода (*Nematoda*), растения-паразиты, кроме того, ответная реакция длится значительно дольше. В настоящее время системную приобретенную устойчивость растений считают важным инструментом для сохранения урожая.

При изучении фитоактивности было показано, что под действием солнечного света 1,2,3-тиадиазолы разлагаются с образованием производных этилена, то есть, оказывают на растения влияние не только как цитокинины, но и как фитогормоны этиленового класса: производные 1,2,3-тиадиазола стимулируют образование эндогенного этилена, природного фитогормона. В растениеводстве и плодоводстве высокую цитокиническую активность показали и простые представители ряда 1,2,3-тиадиазола, такие как 5-хлор-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксамид и 4-метил-1,2,3-тиадиазол-5-этилен.

Нами был наработан ряд производных 1,2,3-тиадиазолов, содержащих один или несколько атомов хлора в своей структуре с целью изучить их влияние на фунгицидную активность.

Первичные испытания фунгицидной активности на фитопатогенов картофеля *in vitro* позволили выявить соединения, содержащие 1,2,3-тиадиазольный фрагмент, с низким и умеренным процентом ингибирования микроорганизмов, которые являются перспективными активаторами системной приобретенной устойчивости.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-16-04022.

## Научные принципы переработки и утилизации твердых промышленных полимерных и резиновых отходов методом высокоинтенсивных сдвиговых деформаций и получение новых материалов на их основе

*Прут Э.В., Берлин А.А., Роговина С.Э., Алексанян К.В.*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991; эл. почта: evprut@chph.ras.ru

Проект посвящен разработке научных подходов к проблеме переработки и утилизации твердых отходов, в частности резинотехнических изделий для предотвращения и ликвидации загрязнения окружающей среды. С целью совершенствования способов переработки промышленных и бытовых полимерных отходов был использован разработанный в ИХФ РАН метод воздействия на материал высокоинтенсивных сдвиговых деформаций. Поскольку процесс проводится в твердом состоянии в отсутствие органических растворителей, он является экологически чистым. Применение данного метода, включающего наряду со смешением одновременное измельчение полимеров различных классов, позволяет в определенных условиях получать порошки с повышенной гомогенностью, вследствие чего материалы на их основе обладают улучшенными механическими свойствами, а также проводить физическую и химическую модификацию исходных полимеров. В ходе исследований были разработаны основные принципы переработки полимерных и резинотехнических изделий в этих условиях для получения активированных порошков, различающихся по степени дисперсности и структуре поверхности, для получения новых материалов. Композиты на основе резиновой и полимерной крошки представляют собой эластомерные материалы, предназначенные для производства изделий различного назначения. Полученные результаты позволили сформулировать требования к монолитности композиционных материалов, наполненных утилизированной резиновой и полимерной крошкой, и установить зависимость их физико-химических свойств от соотношения компонентов, межфазного взаимодействия и степени вулканизации. В ходе выполнения проекта были исследована динамика диспергирования резиновой крошки в матрицах термопластичных эластомеров, и определены оптимальные температурно-временные режимы смешения. Так как при измельчении полимерных материалов протекают не только механические, но и химические процессы, то было исследовано влияние структуры поверхности резиновой крошки на межфазное взаимодействие в получаемых композиционных материалах. Данный подход позволил комплексно экологически чистыми методами решить задачи эффективной утилизации промышленных и бытовых отходов полимеров с целью получения на их основе высококачественных материалов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00803.**

Публикации по гранту

- [1] Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Прут Э.В., Хим. физ., 2016, 35, 60, (doi: 10.1134/S1990793116040102).
- [2] Зверева У.Г., Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Прут Э.В., Все матер. Энциклопед. справ., 2015, 12, 7, (doi: 10.1134/S1995421216020246).
- [3] Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Прут Э.В., ДАН, 2016, в печати.
- [4] Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Прут Э.В., Каучук и резина, 2016, (в печати).
- [5] Жорина Л.А., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Горенберг А.Я., Прут Э.В., Все матер. Энциклопед. справ., 2015, (в печати).

## Мембраны на основе полигетероариленов в процессах концентрирования и очистки органических растворителей

*Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Тойкка А.М.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, г. Санкт-Петербург, 198504; эл. почта: alexandra.pulyalina@gmail.com

В настоящее время мембранные методы разделения являются одними из наиболее широко востребованных в промышленности. Низкое энергопотребление, ресурсосбережение и экологическая чистота делают мембранную технологию перспективной в сфере разделения, концентрирования и очистки жидких и газовых сред. Однако ассортимент промышленных материалов ограничен, поэтому поиск и исследование новых мембранных материалов является приоритетной задачей. Одним из способов получения мембран является синтез новых полимеров и создание материалов на их основе. В настоящем проекте были разработаны новые непористые мембраны на основе полимеров гетероатомного строения. Полигетероарилены обладают высокими термо-механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам, а также хорошими пленкообразующими способностями. Многообразие свойств данных полимеров, а также их транспортные свойства во многом определяются составом мономерного звена и структурой полимеров.



Рис. 1. Непористые мембраны на основе полигетероариленов.

В последнее время появились значимые публикации, направленные на получение полимеров с антразолиновыми звеньями в основной цепи. Такие материалы сочетают достоинства полимеров с рядом ценных (оптических, полупроводниковых и др.) характеристик антразолина. В работе [1] были исследованы ароматические сополиимиды, содержащие до 30 мас.% антразолиновых звеньев в основной цепи, а также исследованы их физико-химические и транспортные свойства в процессе органотермической перапарации (или испарении через мембрану). На основе перапарационных экспериментов определены параметры массопереноса через мембраны и их зависимость от концентрации исходной смеси, условий проведения экспериментов и содержания антразолиновых фрагментов в сополимере. Установлено, что все исследуемые мембраны пропускают преимущественно метанол в процессах разделения практически значимой смеси метанол-толуол и выделения толуола высокой степени чистоты. Наибольшую эффективность разделения показывает мембрана на основе сополимера, содержащего 20 мас.% антразолиновых фрагментов.

Основным фактором, ограничивающим широкое применение полиимидов в мембранной промышленности, является их относительно низкая производительность разделения. В работе [2] транспортные свойства полиимидов были улучшены путем создания сополимеров на их основе в форме полимерных щеток с привитыми цепями коммерчески доступного полиметилметакрилата. Детально изучены их структуры, термическая стабильность, физико-химические параметры в промышленно-значимых процессах обезвоживания органических растворителей. Показано, что создание привитых сополимеров различной структуры приводит к изменению параметров массопереноса через мембрану и увеличению эффективности разделения выбранных смесей.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10164.**

Публикации по гранту

[1] Galina A. Polotskaya, Alexandra Yu. Pulyalina, Mikhail Ya. Goikhman, Irina V. Podeshvo, Irina A. Valieva, Alexander M. Toikka. Polymers. 2016. In press.

[2] Т.К. Myaleshko, A. Yu. Pulyalina, N.S. Tyan, G.A. Polotskaya, I.V. Ivanov, N.V.Kuharkina, A.M. Toikka, A.V. Yakimanskiy. Polymer Science. Ser. A. 2017. In press.

## Pd-M «SINGLE-ATOM» катализаторы селективного гидрирования с высокоупорядоченной структурой

Машковский И.С., Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.Н., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
st@ioc.ac.ru

Направленное регулирование свойств гетерогенных катализаторов тонкого органического синтеза, содержащих в качестве активных центров наночастицы благородных металлов, является одной из первостепенных задач развития современного катализа. Одна из основных проблем, с которой сталкиваются химики при использовании гетерогенных катализаторов, заключается в неоднородности их активных центров. На поверхности наночастицы имеются атомы с различной геометрией окружения и степенью координационной ненасыщенности (например, реберные, угловые, плоскостные), вследствие чего они проявляют разные каталитические характеристики. Эта проблема может быть решена при использовании катализаторов на основе биметаллических частиц, в которых атом активного металла изолирован атомами неактивного металла, в результате чего достигается высокая однородность активных центров. В зарубежной литературе такие катализаторы получили название *single-atom catalysts*. Анализ литературы последних лет показывает, что подобные катализаторы с успехом используются в реакциях различного типа, в частности в газофазном и жидкофазном гидрировании алкиновых соединений.

Основная цель настоящего исследования заключалась в разработке метода синтеза биметаллических нанесенных наночастиц Pd-In и Pd-Ag с использованием гетеробиметаллических комплексов  $\text{PdIn}(\text{OAc})_5$  и  $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$  в качестве прекурсоров для синтеза *single-atom* катализаторов. Выбор Pd-In, и Pd-Ag композиций был обусловлен тем, что эти катализаторы хорошо зарекомендовали себя в промышленно-значимых газофазных процессах гидрирования примесей ацетилен в пиролизном этилене, обеспечивая высокую селективность по олефину во всем интервале конверсий исходного алкина. Однако в жидкофазных процессах свойства данных каталитических систем практически не изучены.

Процесс формирования биметаллических частиц был охарактеризован комплексом физико-химических методов. Показано, что восстановление нанесенных биметаллических комплексов происходит в две стадии и приводит к формированию биметаллических частиц со средним размером 8-10 нм (для Pd-In) и 10-20 нм (Pd-Ag). Образование наночастиц сплавов Pd-In и Pd-Ag установлено на основании анализа данных ИК спектроскопии адсорбированного СО во всех биметаллических образцах. Об этом свидетельствует существенное снижение интенсивности полосы поглощения мостиковой формы монооксида углерода и сдвиг пика линейно адсорбированного СО в низкочастотную область более чем на  $30 \text{ см}^{-1}$ . Данные ИК спектроскопии позволяют также сделать вывод о том, что в синтезированных образцах атомы Pd на поверхности биметаллических наночастиц находятся в виде изолированных центров, о чем свидетельствует практически полное отсутствие полосы поглощения мостиковой формы адсорбированного СО и существенное ослабление связи Pd-CO по сравнению с монометаллическим образцом сравнения. Наблюдаемое многократное увеличение соотношения  $I_{\text{лин}}/I_{\text{мостик}}$  для Pd-M катализаторов указывает на то, что количество центров палладия, на которых возможна мультиточечная адсорбция СО, становится крайне малым. Вероятно, это связано с поверхностной сегрегацией индия и серебра в биметаллических Pd-In и Pd-Ag системах, приводящее к увеличению атомного соотношения In(Ag)/Pd в поверхностном слое.

Каталитические свойства синтезированных образцов изучены на примере реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) и дифенилацетилена (ДФА). Неоспоримая важность этого процесса заключается в том, что *цис*- и *транс*-алкеновые продукты полугидрирования тройной С-С связи широко используются в тонком органическом синтезе в качестве исходных компонентов для синтеза ценных химических веществ.

В качестве образца сравнения был использован коммерческий катализатор Линдлара (Pd-Pb/CaCO<sub>3</sub>). Установлено, что в гидрировании ДФА Pd-In, как и Pd-Ag катализаторы обладают селективностью идентичной селективности катализатора Линдлара, но более высокой активностью. Наиболее благоприятным соотношением активность/селективность обладают Pd-In образцы. В гидрировании ФА наиболее перспективные результаты получены для Pd-Ag<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который показывает высокую селективность и, хотя обладает более низкой активностью, позволяет проводить эффективный кинетический контроль процесса благодаря тому, что на этом образце скорость гидрирования образующегося стирола существенно ниже скорости гидрирования исходного ФА. Для Pd-In катализатора положительный эффект от добавки индия при гидрировании ФА выражен в меньшей степени.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А.С. Кашина за исследование образцов методом электронной микроскопии, а также проф. М.Н. Варгафтिका (ИОНХ РАН) и к.х.н. И.А. Якушева (ИОНХ РАН) за предоставленные образцы биметаллических ацетатных комплексов.

#### **Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ16-13-10530.»**

Публикации по гранту

[1] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

[2] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 617. DOI: 10.1134/S002315841605013.

[3] Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu., Kinetics and Catalysis, 2016, 57 (5), 625. DOI: 10.1134/S0023158416050141.

[4] Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Murzin V.Yu, Zubavichus Ya.N., Stakheev A.Yu., Mendeleev Comm., 2016, 26(6), in press.

## Золотосодержащие гибридные нанокатализаторы в органическом синтезе

*Редина Е. А., Финашина Е. Д., Вуканова К. В., Капустин Г. И., Кустов Л. М.*

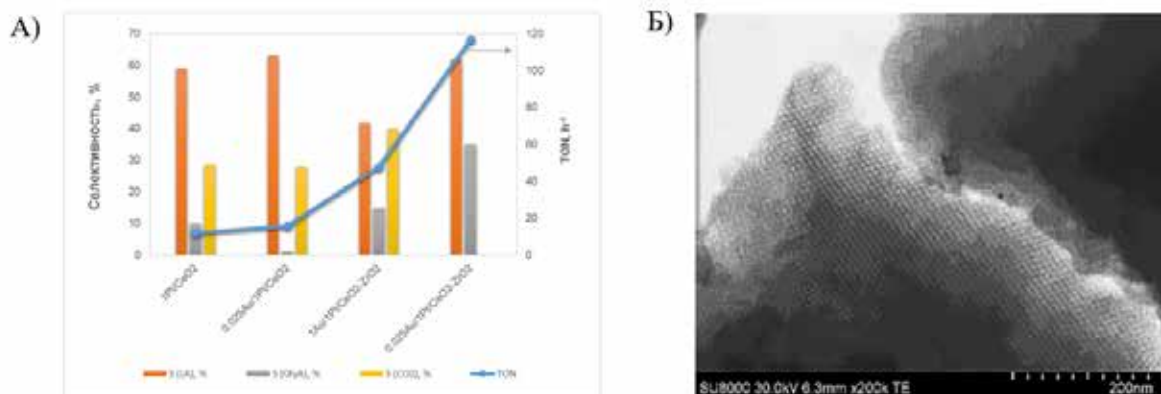
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: redinaea@ioc.ac.ru

Создание гибридных наноматериалов, представляющих собой комбинации органических и неорганических нано- и субнаноразмерных структур, является передовым направлением не только в материаловедении, биологии, медицине, но также открывает новые возможности для органической химии, в частности, в области органического катализа. Создание активных гетерогенных каталитических систем для процессов органического синтеза, позволяющих проводить реакции селективно, с высокой атомной эффективностью, а также возможностью многократной рециклизации катализаторов, представляет огромный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического применения.

В последнее время активно развивается такое новое направление как катализ на наночастицах (НЧ) золота. Золотосодержащие катализаторы, нанесенные на углеродные или оксидные подложки, успешно применяются в органическом синтезе, например, в реакциях селективного окисления спиртов, аминирования, гидрирования. Более того, комбинирование золота с другими металлами позволяет создавать уникальные по своим свойствам биметаллические структуры различной морфологии, превосходящие по своим физическим и химическим свойствам монометаллические системы. Такие структуры представляют собой один из классов гибридных наноматериалов с огромным спектром применения, но особенное внимание эти системы привлекают в качестве катализаторов в органической химии. С другой стороны, не менее интересной задачей является инкапсулирование и/или стабилизация наночастиц золота на мезопористых подложках с регулярной структурой пор и высокой удельной площадью поверхности, что позволит создавать высокодисперсные золотосодержащие катализаторы с размером частиц  $\text{Au} < 3$  нм, которые проявляют наибольшую активность в структурно-чувствительных реакциях, например, в реакциях окисления.

В рамках настоящего проекта были синтезированы 2 типа гибридных нанокатализаторов, содержащих Au: 1) биметаллические Au-Pt катализаторы, нанесенные на оксидные подложки, 2) Au НЧ, нанесенные на мезопористые кремнийсодержащие подложки, в частности, на пористый органокремниевый носитель (PMO - periodic mesoporous organosilica), функционализированный -SH группами в качестве «якорных» групп для стабилизации частиц Au на носителе. Полученные каталитические системы 1-го типа были исследованы в реакции селективного окисления глицерина до молочной кислоты. Катализаторы 2-го типа были испытаны в реакции внутримолекулярного гидроаминирования 2-фенилэтиланилина до 2-фенилиндола.

Для получения биметаллических частиц Au-Pt, нанесенный на  $\text{CeO}_2$  и синтезированную нами смешанную оксидную систему  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , был использован редокс-метод. Нанесение уже 0,025% масс. Au на Pt НЧ позволило увеличить активность и селективность катализаторов в реакции окисления глицерина до молочной кислоты (Рис. 1 А). Несмотря на то, что катализаторы, стабилизированные на  $\text{CeO}_2$ , малоактивны в данном превращении, использование смешанной оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в качестве носителя для Au-Pt НЧ, позволило в разы увеличить активность каталитической системы. При этом образец с наименьшим содержанием Au является наиболее активным и селективным в окислении глицерина до молочной кислоты.



**Рис. 1.** Активность Au-Pt гибридных катализаторов в реакции селективного окисления глицерина кислородом воздуха в молочную кислоту при 60°C и атмосферном давлении. (TON = моль (LA)·моль (Au + Pt)<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>; LA – молочная к-та; GlyA – глицериновая к-та) (А). Микрофотография Au катализатора, нанесенного на мезопористый органокремниевый носитель, 100% функционализированный SH-группами (Б).

Гибридные Au-катализаторы на мезопористых носителях МСМ-41 и РОМ показали высокую активность в реакции внутримолекулярного гидроаминирования. Стабилизацию Au НЧ на мезопористом носителе МСМ-41 проводили посредством модификации поверхности кремниевого носителя NH<sub>2</sub>-группами. В работе в качестве носителя также был использован представитель нового класса мезопористых материалов РМО, 100% функционализированный SH-группами, что позволило получить высокодисперсные Au катализаторы с размером частиц Au < 3 нм. Катализатор 1%Au/100%-SH-РМО был впервые получен в настоящей работе, и, среди синтезированных образцов, оказался наиболее активным в реакции внутримолекулярного гидроаминирования 2-фенилэтиниланилина с выходом соответствующего индола 90%.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.

Публикации по гранту

[1] Ananikov V.P., Galkin K.I., Egorov M.P., Sakharov A.M., Zlotin S.G., Redina E.A., Isaeva V.I., Kustov L.M., Gening M.L., Nifantiev N.E., Mendelev Commun., 2016, 26 (5), (doi:10.1016/j.mencom.2016.09.001).

[2] E. D. Finashina, O. P. Tkachenko, A. Yu. Startseva, E. A. Redina, V. G. Krasovsky, L. M. Kustov, I. P. Beletskaya, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2015, 12, 2821



## Олигомеризация алкенов на новых дииминных комплексах никеля

*Ришина Л.А.<sup>1</sup>, Киссин Я.В.<sup>2</sup>, Лалаян С.С.<sup>1</sup>, Гагиева С. Ч.<sup>3</sup>, Курмаев Д.А.<sup>3,4</sup>, Тускаев В.А.<sup>3,4</sup>, Булычев Б.М.<sup>3</sup>*

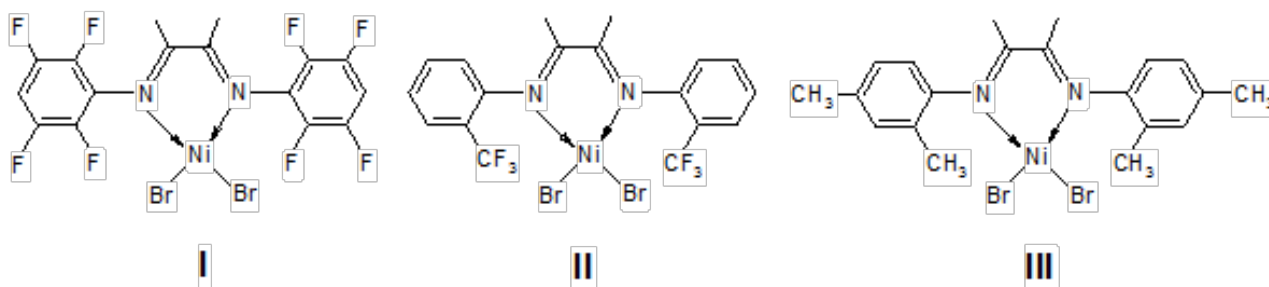
<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва, 119991; эл. почта: rishina@polymer.chph.ras.ru

<sup>2</sup>Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, 610 Taylor Rd., Piscataway, NJ 08854, USA.

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет, Ленинские горы, Москва 119992

<sup>4</sup>Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва, 119991

Высшие олефины находят широкое применение в производстве полиэтилена и полипропилена с целью их модификации, а также используются для получения пластификаторов, синтетических масел, антитурбулентных присадок и других продуктов. Поэтому разработка новых высокоэффективных и селективных каталитических систем для синтеза этих соединений является актуальной задачей современной науки. В рамках настоящего проекта синтезированы, охарактеризованы и исследованы в качестве прекурсоров катализаторов олигомеризации этилена и пропилена три новых дииминных комплекса никеля общей формулы {2,3-бис[N,N-(арил)имино]бутан}NiBr<sub>2</sub> с арильными группами 2,3,5,6-F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (I), 2-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II) и 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (III).



Активаторами комплексов в реакциях олигомеризации служили AlEt<sub>2</sub>Cl, Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> и комбинации этих соединений с PPh<sub>3</sub>.

Олигомеризацию этилена проводили в толуоле при 30 °С и постоянной концентрации мономера в течение 30 мин. Добавление PPh<sub>3</sub> приводило к значительному увеличению активности всех катализаторов. Так, выход олигомеров на комплексах I и II с комбинированным активатором AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> составил 1714, 1479 кг/моль Ni моль C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> соответственно, что в ~4 и ~2 раза больше, чем при использовании соответствующих комплексов, активированных только AlEt<sub>2</sub>Cl. Продукты реакции представляют собой смесь воскообразных и жидких олигомеров со степенью олигомеризации 6-9. Олигомеры содержат 14-20 мол. % метильных, 4-6 мол. % этильных и небольшое количество длинных разветвлений, которые, по-видимому, образуются в реакциях миграции активных центров вдоль олигомерной цепи ("chain-walking reactions").

Олигомеризацию пропилена осуществляли в среде жидкого мономера при 30-70 °С в течение часа. В отсутствие PPh<sub>3</sub> AlEt<sub>2</sub>Cl и Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> не проявляли никакой активности в олигомеризации, но добавление PPh<sub>3</sub> приводило к образованию очень активных каталитических систем. Выход олигомеров при 40 °С в жидком мономере на системах I - AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> и II - AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> достигал ~18 и ~75 кг/моль Ni моль C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> соответственно. Полученные продукты – смесь легких олигомеров, в основном, димеров, которые образуются в результате первичного и вторичного внедрения мономера в связи Ni-H и Ni-C активных центров. Вероятность вторичного

внедрения пропилена в связь Ni–H в ~1.5-2 раза выше первичного. Региоселективность внедрения пропилена в связь Ni–C зависит от типа лиганда. Комплекс **II** производит активные центры, которые не обладают никакой региоселективностью, в то время как активные центры, полученные на основе комплекса **I**, более склонны к первичному внедрению.

Обсуждаются реакционные схемы образования олигомеров.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00682.

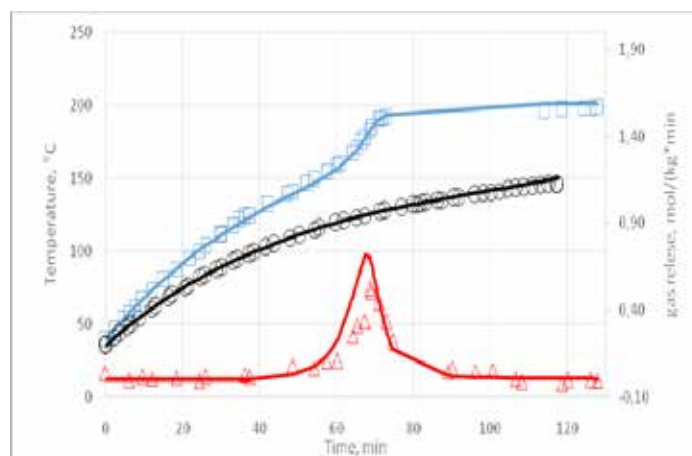
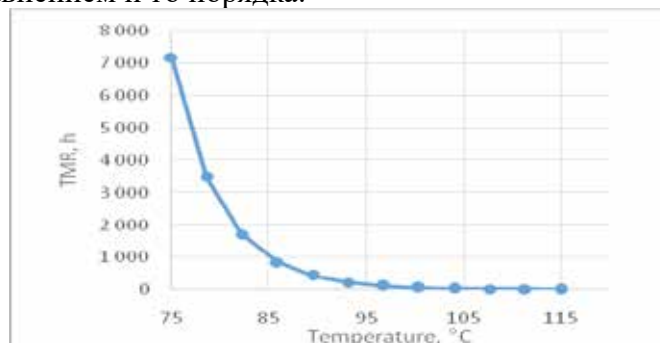
## Оценка периода индукции теплового взрыва в адиабатических условиях для системы «трифторметилфенилсульфон – азотная кислота»

*Родин А.В.<sup>1,2</sup>, Белова Е.В.<sup>1</sup>, Стефановский С.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИФХЭ им.А.Н. Фрумкина РАН,

<sup>2</sup>ФБУ «НТЦ ЯРБ»

Важной задачей разработки технологии фракционирования высокоактивных отходов с использованием UNEX процесса является обеспечение взрывобезопасности – снижение риска неуправляемых химических реакций возникающих при взаимодействии органического экстрагента с концентрированной азотной кислотой. Для оценки возможности протекания неуправляемых реакций при проведении технологических процессов фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) была оценена кинетика взаимодействия основного компонента экстрагента (тяжелого разбавителя трифторметилфенилсульфона, ФС-13) с 14 моль/л азотной кислотой. Проведены эксперименты с нагреванием двухфазной системы при соотношении объемов органической и водной фаз (разбавитель : азотная кислота) равном 1 :2 в автоклаве при температурах воздушного термостата 170 и 200 °С. С использованием специального программного обеспечения TSS (фирмы ЗАО «Химинформ») методами математической оптимизации были оценены параметры кинетического уравнения, позволяющие удовлетворительно описать имеющиеся экспериментальные данные. Кинетика взаимодействия разбавителя ФС -13 с азотной кислотой в температурном диапазоне 100-250 °С описывается уравнением n-го порядка.



Удельное тепловыделение можно оценить на уровне 630 кДж/кг смеси, а газовыделение - 9,4 моль/кг смеси. Экспериментальные данные и их описание математической моделью представлены на рисунке 1. Используя полученные кинетические данные, можно оценить время достижения теплового взрыва ( $TMR_{ad}$ ) при взаимодействии ФС-13 с 14 моль/л азотной кислотой в консервативном варианте (адиабатические условия) в диапазоне начальных температур от 75 до 120 °С. Результаты расчета представлены на рисунке 2. Так, при максимальной для регламентных условий проведения

технологических процессов температуры экстракции 75 °С  $TMR_{ad}$  (~300 дней) значительно превышает регламентное время проведения технологических операций ( $\tau_{он} < 1$  дня) экстракционной очистки, что свидетельствует о достаточной взрывобезопасности данных операций.

Рассчитаны значения  $TMR_{ad}$  для смеси ФС-13 с 14 моль/л азотной кислотой при начальной температуре смеси, характерной для нормального режима эксплуатации технологии фракционирования ВАО, а также нарушений нормальной эксплуатации при температурах от 75 до 120 °С, составляет от 300 дней до 140 мин соответственно.

## Развитие методологии модификации и пост-модификации биологически активных соединений и лекарственных препаратов путем винилирования карбидом кальция

*Родыгин К.С.,<sup>1</sup> Вернер И.Р.,<sup>1</sup> Вернер Г.,<sup>1</sup> Ледовская М.С.,<sup>1</sup> Костин А.А.,<sup>1</sup> Анаников В.П.<sup>1,2</sup>*

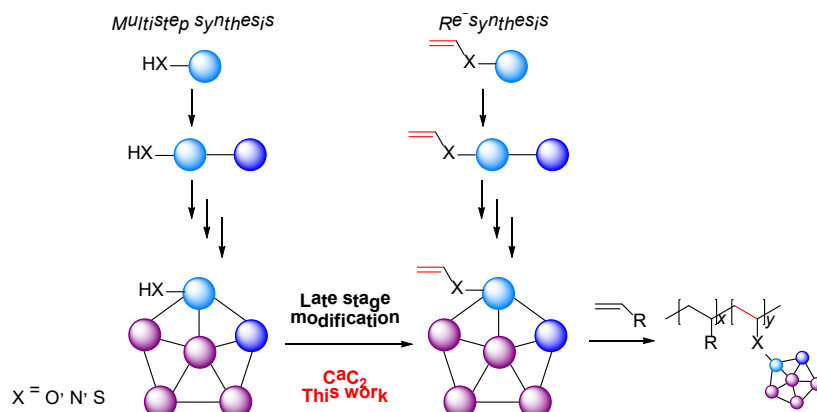
<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, г. Санкт-Петербург, 198504; эл. почта: konstantinrs@rambler.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991

Модификация и пост-модификация биологически активных соединений и лекарственных препаратов является на сегодняшний день ключевой задачей современной органической химии и в частности органического синтеза. Модификация соединений, уже обладающих той или иной биологической активностью, предполагает тонкую настройку наиболее интересных свойств в конечных продуктах. В то же время после модификации возможно уменьшение или увеличение типа воздействия соединения на организм или изменение характера воздействия. Данное направление работ является чрезвычайно актуальным и востребованным в современной медицинской химии и тонком органическом синтезе.

Современный подход построения сложных молекул предполагает поэтапную, многостадийную постройку. Каждый этап представляет собой конкретную химическую реакцию, в результате которой получается промежуточный синтон, участвующий в следующей стадии. Данный подход реализуется в подавляющем большинстве случаев, так как иные подходы (тандемные, многокомпонентные реакции, домино-процессы) предложены скорее в исключительных случаях. Многостадийный подход обладает рядом недостатков, но основной проблемой является невозможность модификации конечного соединения. То есть, если необходима замена какой-либо функции в конечном соединении, то необходимо повторять всю цепочку превращений с измененным исходным реагентом. В конечном итоге это ведет к замедлению исследований модифицированных сложных соединений.

В настоящем проекте предполагается создание универсальных реагентов для модификации репрезентативного набора функциональных групп в молекулах органических и биологически активных соединений. Главное внимание будет уделено эффективной функционализации: 1) OH- и NH-групп в спиртах, аминах, аминокислотах (аминокислоты, содержащие OH-группу не в составе карбоксильной: серин, тирозин, треонин), пептидах и нуклеиновых кислотах; 2) SH-групп в тиолах и аминокислотах (например, содержащая SH-группу аминокислота цистеин); и 3) CO и COOH-групп в карбонильных соединениях и кислотах.



**Рис. 1.** Стратегия синтеза винилированных производных: пошаговый синтез и пост-модификация.

На настоящий момент проведены работы по селективному винилированию тиоспиртов [1, 2], обобщены литературные данные по использованию карбида кальция в органическом синтезе [3], разработана методология винилирования спиртов и фармацевтических субстанций (в печати), а также предложен метод пост-модификации NH-содержащих гетероциклов и вторичных аминов. Также разработана уникальная процедура получения винилированных и первинилированных производных углеводов (в печати).

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10301.**

Публикации по гранту

[1] Konstantin S. Rodygin and Valentine P. Ananikov, *Green. Chem.*, 2016, 18, 482 (doi: 10.1039/C5GC01552A).

[2] K.S. Rodygin, A.A. Kostin, V.P. Ananikov, *Mend. Commun.*, 2015, 24, 415 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.004).

[3] K.S. Rodygin, G. Werner, F.A. Kucherov, V.P. Ananikov, *Chem.- Asian J.*, 2016, 11, 965 (doi: 10.1002/asia.201501323).

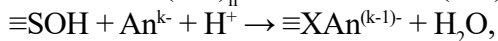
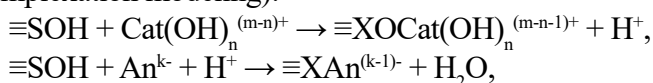
## Моделирование сорбционного поведения радионуклидов в условиях окружающей среды

*Романчук А.Ю., Кузьменкова Н.В., Власова И.Э., Петров В.Г.*

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1 стр.3 г. Москва, 119991;  
эл. почта: romanchuk.anna@gmail.com

Благодаря прогрессу в развитии современных спектроскопических инструментальных методов в начале XXI века при исследовании реальных природных радиационно-загрязненных объектов была установлена возможность переноса радионуклидов подземными водами на достаточно большие расстояния от источника радиоактивного загрязнения. Это касается прежде всего миграции актинидов, считавшихся ранее малоподвижными в условиях окружающей среды в силу низкой растворимости их соединений в водных растворах и высокой склонности к сорбции минеральными компонентами. Основные процессы, определяющие поведение радионуклидов в геосфере, это сорбция на горных породах, компонентах почв, микроорганизмах, продуктах коррозии инженерных барьеров и пр., комплексообразование в водной среде, образование малорастворимых соединений и коллоидных частиц. Поскольку определение физико-химических форм и механизмов реакции радионуклидов в реальных пробах осложнено их низким содержанием и сложностью природных систем, проведение лабораторных экспериментов в строго контролируемых условиях понять основные закономерности протекающих процессов.

Для термодинамического описания сорбционных реакций на сегодняшний день наиболее популярно использование модели комплексообразования с сорбционными центрами на поверхности (surface complexation modeling):



где  $\text{Cat}^{n+}$  – катион,  $\text{An}^{k-}$  – анион,  $\equiv\text{SOH}$  – гидроксильная группа на поверхности минерала.

Константы равновесия указанных реакций учитывают кулоновские взаимодействия в двойном электрическом слое. Использование констант равновесия сорбционных реакций в сочетании с константами комплексообразования иона в растворе позволяет рассчитать значения коэффициентов распределения для любой заданной системы.

Целью работы на данном этапе стало совершенствование методов термодинамического моделирования сорбции радионуклидов в условиях, симулирующих окружающую среду.

Были получены экспериментальные зависимости сорбции актинидов и продуктов деления на основных продуктах коррозии инженерных барьеров ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{CrOOH}$ ) и глинистых минералах. Полученные экспериментальные результаты были использованы для последующего термодинамического моделирования. С использованием литературных и полученных в работе данных были построены линейные соотношения свободных энергий (ЛССЭ) между реакциями сорбции и гидролиза. Подобные ЛССЭ, во-первых, показывают надежность полученных констант и, во-вторых, позволяют рассчитать константы, которые не были получены экспериментальным путем либо получение которых затруднено.

Для описания сорбционных процессов в сложных, многокомпонентных природных системах, таких как почвы и донные осадки, существует два подхода: смешивания компонентов (СК, component additivity) и обобщенного композита (ОК, generalized composite). В данной работе был использован подход СК, который заключается в описании сорбции на поверхности многокомпонентной смеси как суперпозиции индивидуальных компонентов. Для этого была исследована сорбция  $\text{Np}(\text{V})$  и  $\text{Cs}(\text{I})$  на поверхности реальных образцов глин. Константы, использованные в мономинеральных экспериментах, были использованы для термодинамического описания сложной системы.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00049.

Публикации по гранту

[1] А.Ю. Романчук, И.В. Гусев, И.Э. Власова, В.Г. Петров, Н.В. Кузьменкова, Б.В. Егорова, Е.В. Захарова, А.Г. Волкова, С.Н. Калмыкова. Радиохимия, 2016 (принято к печати).

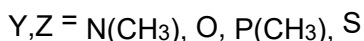
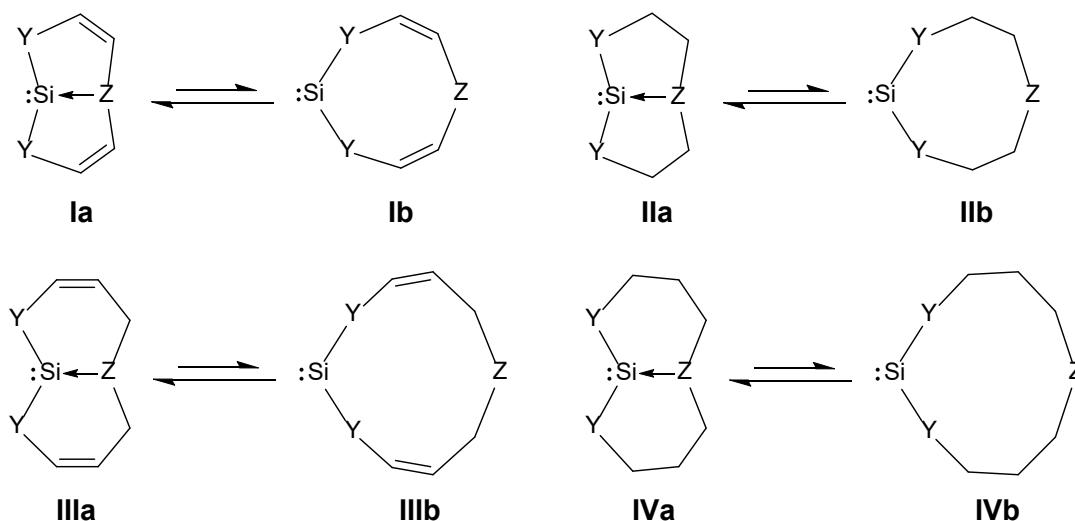
## Стабилизация силиленового центра за счет внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. Квантово-химическое исследование

*Рынин С.С., Лалов А.В., Боганов С.Е., Егоров М.П.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47; e-mail: rss@ioc.ac.ru

Одними из важных направлений современных химических исследований являются синтез и теоретическое предсказание возможности обнаружения стабилизированных форм высоко реакционноспособных молекул. Предметом данного проекта является изучение возможности эффективной стабилизации силиленов – одних из важнейших интермедиатов в химии кремния – за счет образования внутримолекулярной донорно-акцепторной связи с валентно несвязанным атомом азота, кислорода, фосфора или серы.

В рамках настоящего проекта методом RI-TPSS-D3BJ/def2-TZVPP с помощью программного пакета ORCA версии 3.0.3 проведено квантово-химическое исследование строения и реакционной способности ряда силиленовых систем, в том числе:



Показано, что в большинстве случаев именно закрытые формы (а) данных силиленов оказываются ощутимо более стабильными, чем открытые (b). Исследование реакционной способности этих частиц на примере реакции присоединения водорода к атому кремния с образованием силанов выявило существенное влияние (в пределах более 100 кДж/моль) типа атома в положениях Y и Z на экзотермичность реакции. Наименее реакционноспособны силилены с атомом фосфора или серы в положении Z. Так для гидрирования **Ia** с Y = S, Z = P(CH<sub>3</sub>) DE0 = -34 кДж/моль (для стабильного силилена Денка согласно расчетам DE0 = -46 кДж/моль). Этот и некоторые другие силилены согласно данным расчетов способны образовывать лишь весьма слабосвязанные димеры, что делает данные силилены перспективными кандидатами для синтеза и экспериментального наблюдения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01456).



## Влияние плюроника F-127 на фотосенсибилизирующую активность тетрафенилпорфиринов в органической и водной фазах

*Савко<sup>1</sup> М.А., Аксенова<sup>1</sup> Н.А., Глаголев<sup>1</sup> Н.Н., Спокойный<sup>2</sup> А.Л., Хасанова<sup>1</sup> О.В., Соловьева<sup>1</sup> А.Б.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Косыгина 4, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup>ФГБМУ ГНЦ Лазерной хирургии, Студенческая 40, г. Москва, 121165;  
эл. почта: msavko@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ), в основе которой лежат процессы фотоактивируемой деградации клеток в присутствии фотосенсибилизаторов (ФС), является одним из наиболее organoшадящих методов противоопухолевой терапии. Основное свойство ФС – способность передавать энергию возбуждения молекулярному кислороду с образованием его активных форм, прежде всего, синглетного  $^1\text{O}_2$  кислорода, являющегося достаточно сильным окислителем. В последние годы в связи с растущей антибиотикорезистентностью многих патогенных микроорганизмов ФДТ применяют при лечении гнойных ран, воспалений мягких тканей, ожогов, заболеваний пародонта, офтальмологических патологий, псориаза, трофических язв. В качестве ФС в клинической практике фотодинамической терапии в России применяют главным образом водорастворимые азотсодержащие макроциклические соединения, синтетические и природные – порфирины (фотогем) и их аналоги – фталоцианины (фотосенс), производные хлорофилла – феофорбида, хлорины (фотодитазин, фотолон), имеющие полосы поглощения в красной или ближней инфракрасной ( $\lambda = 620 - 850$  нм) области спектра, где достигается наибольшее пропускание света живыми тканями. Однако в антимикробной ФДТ при лечении поверхностных повреждений кожи (гнойных ран, ожогов, трофических язв) для возбуждения порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) возможно использование синтетических мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП), в том числе незамещенного ТФП и его моно- и тетра-замещенных аналогов, не имеющих в красной области спектра интенсивных полос поглощения. Тетрафенилпорфирины обладают наиболее высоким из всех ФС квантовым выходом фотогенерации синглетного кислорода ( $\Phi_{\Delta} \sim 0,6-0,8$ ) при возбуждении светом с  $\lambda=400$  нм, при этом методы синтеза ТФП и его производных достаточно просты. В настоящее время в антимикробной ФДТ используют, в частности, гидрированный аналог ТФП, 5,10,15,20–тетра(3-гидроксифенил) хлорин (темопорфин, ТПФ) – в составе препарата, выпускаемого под названием «Foscan»; а также другие замещенные тетрафенилпорфирины и родственные им соединения. Для использования в ФДТ гидрофобные порфирины и их аналоги переводят в водорастворимую форму, либо вводя в молекулу ПФС соответствующие периферийные заместители, например, сульфогруппы, либо используя совместно с ПФС в соответствующих препаратах биосовместимые ПАВ. В качестве таких ПАВ можно использовать некоторые амфифильные полимеры (АП), в том числе, тройной блоксополимер этилен- и пропиленоксида – плюроник F-127, как один из наиболее нетоксичных и эффективных ПАВ.

В рамках гранта РФФИ 16-13-10295, посвященного созданию новых типов фотосенсибилизирующих систем для антимикробной ФДТ на основе порфириновых фотосенсибилизаторов и амфифильных полимеров, были получены водорастворимые формы гидрофобных, моно- и тетра- мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов с использованием в качестве ПАВ плюроника F-127 [1]. Были установлены параметры, характеризующие фотокаталитическую активность образующихся водорастворимых ПФС в зависимости от природы заместителей ТФП и относительного содержания ПФС и полимера в формируемых системах для возможного использования таких систем в антимикробной ФДТ. Эффективность создаваемых смесевых фотосенсибилизаторов в фотогенерации  $^1\text{O}_2$  оценивалась при определении констант скорости известных тестовых процессов – фотосенсибилизирующего, в присутствии ПФС, окисления субстратов: антрацена (в органической фазе) или триптофана (в водной среде). Было показано, что для перевода в водорастворимую форму гидрофобного тетрафенилпорфирина (ТФП) и его моно-

и тетра-замещенных гидрокси-, amino и нитро-ТФП может быть использован плюроник F-127. Установлено, что этот плюроник обладает значительно большим солюбилизирующим средством (определяется как минимальная молярная концентрация ПАВ, необходимая для полного перевода порфирина определенной молярной концентрации в водную фазу) к моно- замещенным ТФП, чем к соответствующим тетра-замещенным тетрафенилпорфиринам.

Показано, что в присутствии плюроника в органической фазе активность тетрафенилпорфирина в тестовой реакции окисления антрацена выше активности его моно- и тетра-замещенных производных. В водной среде активность солюбилизованных моно-производных ТФП сравнима с активностью незамещенного ТФП и выше активности соответствующих тетра-производных ТФП (рис.1) [2]. В качестве ПФС были использованы следующие порфирины: 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП), 5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфирин (ТМФП), 5,10,15,20-тетра(4-нитрофенил)порфирин (ТНФП), 5,10,15,20-тетра(4-аминофенил)порфирин (ТАФП), 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (МАФП), 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирин (ТПФП), 5,10,15,20-тетра(4-гидроксифенил)порфирин (ТГФП) и 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (МГФП).

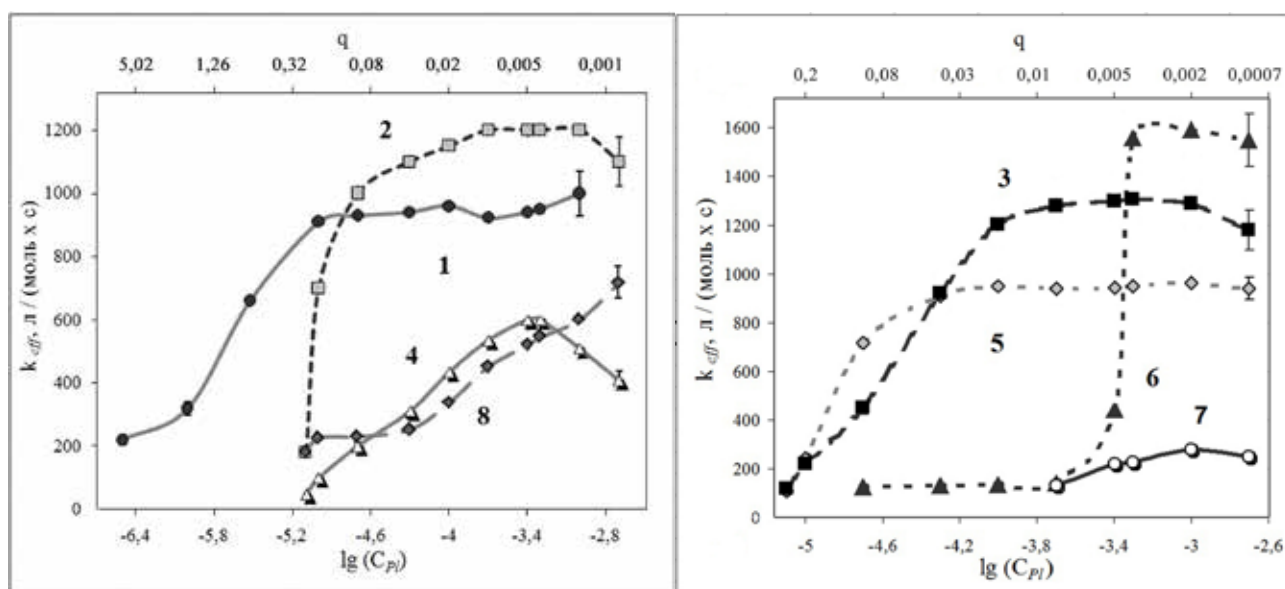


Рис. 1. Зависимости эффективной константы фотоокисления триптофана в воде в присутствии ПФС от логарифма концентрации плюроника F-127; а: 1 – МГФП, 2 – МАФП, 4 – ТАФП; б: 3 – ТФП, 5 – ТМФП, 6 – ТПФП, 7 – ТНФП, 8 - ТГФП. Во всех случаях  $C_{ПФС} = 2 \times 10^{-6}$  М.

Можно полагать, что рассматриваемые солюбилизованные ФС системы могут быть применены в терапии поверхностных ран, ожогов, трофических язв, других повреждений кожи. При относительной простоте и доступности для практики такие системы могут стать эффективной заменой используемому сейчас для этих целей фотодитазину.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10295.

Публикации по гранту

[1] Савко М.А., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Румянцев В.Д., Жданова К.А.,

Спокойный А.Л., Хасанова О.В., Соловьева А.Б., ЖФХ, 2016, в печати.

[2] Зархина Т.С., Аксенова Н.А., Соловьева А.Б., ЖФХ, 2016, в печати.

## Кобальтовые катализаторы с управляемой активностью и селективностью в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Интенсивные режимы синтеза

*Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Салиев А.Н., Земляков Н.Д., Митченко С.А., Чернышев В.М.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Просвещения 132, г. Новочеркасск, 346428; эл. почта: chern13@yandex.ru

Исследованы каталитические и физико-химические свойства систем Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в процессе синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Системы охарактеризованы физико-химическими методами: XRD, SEM, TEM, BET, H<sub>2</sub>-TPR, CO-TPD и т.п. Каталитические свойства исследованы при давлениях 0.1-2.0 МПа, ОСГ 100-1000 ч<sup>-1</sup>.

Определены закономерности влияния добавки оксида алюминия на морфологию поверхности, дисперсность, степень восстановления и площадь поверхности активного компонента, фазовый состав каталитической системы. Установлено, что введение в состав катализатора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.4-1 %) на стадии пропитки носителя раствором активного компонента изменяет распределение размеров частиц Co<sup>0</sup>, делает его более узким с максимумом при 8 нм и тем же средним значением. Экспериментально показано, что промотирование оксидом алюминия повышает активность и селективность катализатора в отношении углеводородов C<sub>5+</sub>.

Изучено влияние повышенного давления (6.0 МПа) на активность, селективность по углеводородам C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>, CO<sub>2</sub>, стабильность в длительном непрерывном режиме работы (~1000 ч) катализаторов. Обнаружена необычная зависимость селективности процесса по углеводородам C<sub>5+</sub> от температуры: с ростом температуры от 195 до 225 °С селективность по C<sub>5+</sub> возрастает в 2 раза. Рассмотрены возможные причины обнаруженного эффекта.

Исследовано влияние циркуляции газа на температурный режим работы реакционного объёма и каталитические свойства (активность, селективность по углеводородам C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>, CO<sub>2</sub>), стабильность работы кобальтсиликагелевого катализатора и распределение температуры в слое катализатора. Изменение гидродинамики потока за счет циркуляции синтез-газа уменьшает градиенты температур и концентраций реагирующих веществ в слое катализатора, что позволяет управлять производительностью и селективностью процесса. Такой подход позволил реализовать высокую производительность катализатора по углеводородам C<sub>5+</sub> (150 кг/м<sup>3</sup><sub>кат</sub>·ч).

Установлено влияние мольного соотношения H<sub>2</sub>:CO в синтез-газе (от 1:1 до 5:1) при повышенных нагрузках по газу (1000 ч<sup>-1</sup>) и давлении 2.0 МПа на активность, селективность по конденсированным углеводородам, молекулярно-массовое распределение углеводородов и т.п. в присутствии кобальтсиликагелевых систем. Выявлено отклонение ММР углеводородов от классического распределения Андерсона-Шульца-Флори (АШФ).

В рамках проекта создана математическая модель, которая позволяет решать прямую и обратную задачи, т.е. по заданным параметрам процесса и характеристикам катализаторов рассчитывать производительность и селективность процесса и, наоборот, осуществлять выбор условий ведения синтеза для заданных конечных показателей процесса. Адекватность модели проверена по экспериментальным данным при давлениях синтеза 1 – 2 МПа.

Полученные результаты развивают теоретические основы формирования каталитических систем для синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> с управляемой активностью и селективностью по заданным продуктам и являются основой для проведения прикладных исследований, направленных на создание интенсивных промышленных технологий.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00078.**

Публикации по гранту

1. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A., Catal. Today, 2016 (doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.037).
2. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. №1. (в печати).
3. Yakovenko, R.E., Narochnyi, G.B., Savost'yanov, A.P., Kirsanov, V.A. (2015) Chemical and Petroleum Engineering, 51 (3), pp. 159-163. (doi: 10.1007/s10556-015-0017-0).

4. Savost'yanov, A.P., Narochnyi, G.B., Yakovenko, R.E., Lapidus, A.L. (2014) *Solid Fuel Chemistry*, 48 (6), pp. 404–405. (doi: 10.3103/s036152191406010x).
5. Savost'yanov, A.P., Narochnyi, G.B., Yakovenko, R.E., Astakhov, A.V., Zemlyakov, N.D., Merkin, A.A., Komarov, A.A. (2014) *Catalysis in Industry*, 6 (3), pp. 212–217. (doi:10.1134/s2070050414030118).
6. Savost'yanov, A.P., Narochnyi, G.B., Yakovenko, R.E., Bakun, V.G., Zemlyakov, N.D. (2014) *Catalysis in Industry*, 6 (4), pp. 292–297. (doi: 10.1134/s2070050414040151).
7. Савостьянов А.П. и др. Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2015. -247 с.
8. Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., приоритет 15.06.2015 г.
9. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Салиев А.Н., Зубков И.Н., Митченко С.А. // *Изв. вузов. Сев.–Кавк. регион. Техн. науки*. 2016, №3, С.

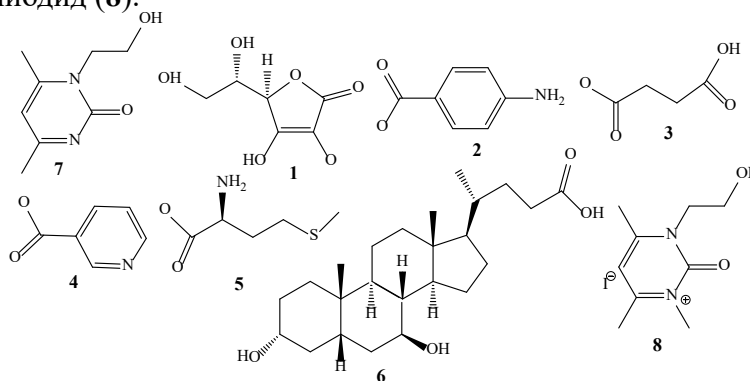
## Создание новых гепатопротекторов на основе производных пириимидина

Семенов В.Э., Выштакалюк А.Б., Зобов В.В., Назаров Н.Г., Гумарова Л.Ф., Парфенов А.А., Кондрашина Д.А., Черепнев Г.В., Галяметдинова И.В., Резник В.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Исследование направлено на поиск веществ, обладающих гепатопротекторными свойствами среди производных пириимидинового ряда. Интерес к данной группе соединений вызван тем, что пириимидины обладают выраженной способностью стимулировать регенеративно-репарационные процессы в тканях, что имеет ключевое значение для восстановления клеток печени при деструктивных заболеваниях любой этиологии.

Нами получены сокристаллы **1-6** 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-(2-оксиэтил)-пириимидона-2 (**7**) – действующего начала ранозаживляющего и регенерирующего лекарственного препарата Ксимедон - с L-аскорбиновой (**1**), *para*-аминобензойной (**2**), янтарной (**3**), никотиновой (**4**), 2-амино-4-(метилтио)бутановой кислотой - L-метионином (**5**), урсодезоксихолевой (**6**) кислотой, соответственно, а также йодметилат пириимидина **7** - 1-(2-гидроксиэтил)-1,2-дигидро-2-оксо-1,4,6-триметилпириимидинийодид (**8**).



Установлено, что пириимидин **7** обладает способностью стимулировать восстановление печени при токсическом гепатите, индуцированном четыреххлористым углеродом [1]. На планариях *Girardia tigrina* показано отсутствие токсичности пириимидина **7** в концентрациях 0,3-2 г/100 мл и выраженная способность стимулировать регенерацию ткани бластемы [2].

На мышях (внутрибрюшинно) показано, что острая токсичность ( $LD_{50}$ ) сокристаллов **1-6** составляет: **1** - 5427 мг/кг, **2** - 1686 мг/кг, **3** - 827 мг/кг, **4** - 1909 мг/кг, **5** - 5459 мг/кг, **6** - 233 мг/кг, пириимидина **7** - более 6500 мг/кг, йодметилата **8** - 1800 мг/кг.  $LD_{50}$  препарата сравнения – гепатопротекторного средства Тиотриазолин составляет 5890 мг/кг. По токсикологической безопасности полученные соединения относятся к III-VI классу, т.е. к классам от мало токсичных до практически не токсичных.

Для полученных соединений выявлены свойства, показывающие их высокую биологическую активность: выраженные актопротекторные свойства, т.е. повышение способности животных к выполнению физической нагрузки в тесте «плавание до отказа» - для сокристалла **1** [3], нейропротекторные свойства, т.е. стимулирование восстановления функций спинного мозга на модели дозированной контузионной травмы - для сокристаллов **1** и **2** [4, 5].

Для изучения гепатопротекторной активности новых производных пириимидина было проведено 4 серии опытов с использованием разным схем воздействия (профилактическая с разными сроками введения веществ и четыреххлористого углерода (ЧХУ), терапевтическая). Опыты проведены более чем на 300 белых нелинейных крысах обоего пола, исследования продолжаются и в настоящее время. Исследовались сокристаллы **1-4** и йодметилат **8** в дозах, составляющих 1/300 от  $LD_{50}$ , в

сравнении с пиримидином **7** и лекарственным средством Тиотриазолин. Вещества вводили 14 дней внутрибрюшинно, из них последние 3 дня сочетано подкожно вводили 50% масляный раствор ЧХУ в дозе 2 мл/кг для индуцирования токсического гепатита.

При данной схеме были выявлены соединения лидеры, которые: проявляли антитоксическое действие при отравлении четыреххлористым углеродом (сокристаллы **1-4**), нормализовали уровень билирубина (сокристаллы **2, 3**) и биохимические параметры синтетической функции печени: общий белок (сокристалл **2**) и триглицериды (сокристалл **1**). Результаты морфометрической оценки гистологических срезов, окрашенных гематоксилином и эозином, на микроскопе с цифровой камерой Nikon и программным обеспечением NIS В позволили определить соединения лидеры (сокристаллы **1, 3**), достоверно ( $p < 0,05$ , тест Манн Уитни) уменьшающие площадь поражения печеночной ткани стеатозом и некрозом. В контроле площадь поражения составляла  $36,30 \pm 2,71\%$  от площади среза, при введении сокристалла **3**  $22,07 \pm 2,53\%$ , сокристалла **1**  $15,89 \pm 2,16\%$ , при введении Тиотриазолина  $33,19 \pm 3,51\%$  соответственно. При модифицированной профилактической схеме (введение сокристаллов **1, 5** и пиримидина **7** в дозах 1/500 от ЛД<sub>50</sub> 14 дней, однократное подкожное введение 50% раствора (ЧХУ) на 11 день) площадь пораженной печени, соответственно, была:  $40,08 \pm 3,47\%$  в контроле,  $40,89 \pm 3,81\%$  при введении сокристалла **5**,  $13,77 \pm 2,48\%$  - пиримидина **7**,  $12,30 \pm 2,56\%$  - сокристалла **1**.

При терапевтической схеме введения у животных моделировали токсический гепатит путем 3-х кратного подкожного введения 50% масляного раствора ЧХУ, а затем, в течение 5 дней, перорально вводили сокристалл **1**, пиримидин **7** и Тиотриазолин в дозах 20 мг/кг. Для сокристалла **1** показана высокая терапевтическая эффективность, превосходящая пиримидин **7** и препарат сравнения Тиотриазолин, проявляющаяся в восстановлении биохимических показателей крови (АЛТ, АСТ, общий белок) и гистологической структуры печени [6, 7].

Таким образом, полученные результаты убедительно доказывают перспективность проводимых исследований по разработке новых гепатопротекторов на основе синтезированных производных пиримидина.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФ 14-50-00014.**

Публикации по гранту

[1] Выштакалюк А.Б., Назаров Н.Г., Порфирьев А.Г., Зуева И.В., Миннеханова О.А., Маятина О.В., Резник В.С., Зобов В.В., Никольский Е.Е., Доклады академии наук, 2015, 462, 103 (doi: 10.7868/S086956521513024).

[2] Porfiriev A.G., Yuganova K., Vyshtakaliuk A.B., Zobov V.V., Reznik V.S., Bionanoscience, 2016, в печати.

[3] Nazarov N.G., Zobov V.V., Vyshtakalyuk A.B., Reznik V.S., Res. J. of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2015, 6 (6), 1617.

[4] Повышева Т.В., Семенов В.Э., Галяметдинова И.В., Резник В.С., Кнни К.С., Колесников П.Е., Чельшев Ю.А., Бюл. эксп. биол. и мед., 2016, 162 (8), 183.

[5] Повышева Т.В., Семенов В.Э., Галяметдинова И.В., Резник В.С., Кнни К.С., Колесников П.Е., Кузнецова С.В., Чельшев Ю.А., Эксп. и клин. фармакол., 2016, 79 (8), 3.

[6] Выштакалюк А.Б., Зобов В.В., Назаров Н.Г., Абдулхаков С.Р., и др., Патент РФ № 2590952, бюл. 2016, 19.

[7] Vyshtakalyuk A.B., Nazarov N.G., Zobov V.V., Semenov V.E., Galyametdinova I.V., Tcherepnev G.V., Reznik V.S., Intern. Journ. of Risk & Safety in Medicine, 2015, 27 (1), 578 (doi 10.3233/JRS150698).

## Свойства гибко- и жесткоцепных дендримеров разных генераций

Миленин С.А.<sup>а</sup>, Татаринова Е.А.<sup>а</sup>, Серенко О.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Профсоюзная ул., 70, Москва, 117393; эл.почта: tatarinova@ispm.ru

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991;  
эл. почта: o\_serenko@ineos.ac.ru

Дендримеры - сверхразветвленные, монодисперсные макромолекулы со сложной регулярной структурой и строго определенным химическим составом - являются наиболее яркими представителями структурно-упорядоченных систем, характеризующихся дуализмом свойств – макромолекула и частица. В настоящее время интерес к дендримерам как к классу макромолекулярных соединений все так же высок, как и в период их появления. Популярность этих объектов вызвана их высокоупорядоченной контролируемой структурой, мультифункциональной периферией и возможностью произвольной модификации как внешнего слоя, внутреннего пространства, так и ядра дендримеров.

Проект направлен на исследование и развитие представлений о полимерах дендритной структуры, определение потенциальных областей практического применения новых материалов на основе дендритных полимеров, а также на изучение фундаментальных принципов управления свойствами и морфологией полимерных композитов с наноразмерными частицами.

При выполнении работ по проекту проведены вискозиметрические исследования гомологического ряда карбосилановых дендримеров с бутильными концевыми группами. Образцы расплавов дендримеров 3-5 генерации представляют собой ньютоновские жидкости в широком интервале скоростей сдвига и температур (от 20 до 80°C). Ньютоновское поведение расплавов дендримеров обусловлено высокой плотностью молекулярной структуры благодаря топологии ветвлений, которая затрудняет образование зацеплений. Вязкость дендримеров возрастает с номером генерации (ММ макромолекулы). Определены энергии активации вязкого течения ( $E_a$ ) гибкоцепных дендримеров. Величины  $E_a$  практически не зависят от номера их генерации и составляют 32-35 кДж/моль. Малая зависимость энергии активации вязкого течения от ММ макромолекул свидетельствует об одинаковом межмолекулярном взаимодействии в дендримерах.

Проведен сравнительный анализ реологического поведения карбосиланового сверхразветвленного полимера с длиной спейсера  $C_3$  и бутильными концевыми группами (ПКС-Vu) и его регулярного аналога – карбосиланового дендримера пятой генерации  $G5(Si_{125}Bu_{128})$ , молекулярно-массовые характеристики которого (химический состав, набор звеньев) близки к аналогичным параметрам СР системы. Исследования зависимости вязкости от скорости и напряжения сдвига показали, что оба образца представляют собой ньютоновские жидкости в измеряемом интервале температур (20-80°C). Полученные значения вязкости дендримера и СР поликарбосилана при 20°C различаются на порядок и составляют 6.5 и 0.6 Па\*с соответственно. Важно отметить, что при разных значениях вязкостей молекулярные массы этих полимеров близких. Более высокая вязкость расплава дендримера  $G5(Si_{125}Bu_{128})$  может быть связана с особенностями межмолекулярного взаимодействия в дендримерах высоких генераций. Энергия активации вязкого течения как для сверхразветвленного полимера, так и для дендримера пятой генерации одинакова и равна 32 кДж/моль. Следовательно, регулярность структуры полимера не оказывает влияния на энергию активации вязкого течения расплава.

При исследовании реологических свойств растворов жесткоцепных дендримеров в зависимости от номера генерации и типа растворителя было установлено, что течение разбавленных растворов дендримеров подчиняется закону Пуазейля. Значения их характеристической вязкости практически не зависят от качества растворителя.

Сравнительный анализ свойств гибко- и жесткоцепных дендритных полимеров был проведен

на примере реологического поведения их разбавленных растворов. Обнаружено, что значения характеристических вязкостей как жестко-, так и гибкоцепных дендримеров практически не зависят от качества растворителя. Показатель степени  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка ( $[\eta]=KM^\alpha$ , где  $M$  – молекулярная масса,  $K$  и  $\alpha$  константы) существенно меньше 0.1, что свидетельствует о том, что дендримеры в растворе ведут себя как плотные непротекаемые сферические частицы. Следовательно, реологическое поведение гибко- и жесткоцепных дендримеров в растворе одинаково. Различие между дендримерами разной жесткости преимущественно заключается в агрегатном состоянии при комнатной температуре: гибкоцепные карбосилановые дендримеры с концевыми бутильными группами представляют собой вязкие жидкости тогда как жесткоцепные полипиридилфениленовые дендримеры – порошкообразные вещества.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-13-30026.

Публикации по гранту

[1] Sorokina, S. A.; Stroylova, Y.Yu.; Shifrina, Z.B.; Muronetz, V.I., *Macromol. Biosci.* 2016, 16, 266–275 (doi: 10.1002/mabi.201500268).

[2] Rehm, T.H.; Bogdan, A.; Hofmann, C.; Lob, P.; Shifrina, Z.; Morgan, D.G.; Bronstein, L.M., *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (49), pp 27254–27261 (doi: 10.1021/acsami.5b08466).

[3] Смирнова, Н.Н., Маркин, А.В., Цветков, Л.Я., Кучкина, Н.В., Юзик-Климова, Е.Ю., Шифрина, З.Б., *Ж. физической химии*, 2016, Т. 90, № 5, с. 643-648 (doi: 10.7868/S0044453716050307).



## Наноразмерные каталитические системы для гидропереработки углеводородов в сларри-реакторах

Сизова И.А.<sup>1</sup>, Онищенко М.И.<sup>1</sup>, Петрухина Н.Н.<sup>1</sup>, Куликов А.Б.<sup>1</sup>, Антонов С.В.<sup>1</sup>, Максимов А.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет  
isizova@ips.ac.ru

В последние годы существенно возрос интерес к изучению наноразмерных частиц. Это связано с открытием новых перспективных возможностей использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности для получения эффективных и избирательных катализаторов. Широкое применение для синтеза наноразмерных частиц получили микроэмульсии, преимуществом использования которых является возможность контроля размера частиц, а также получение частиц с узким распределением по размеру.

В работе исследован процесс формирования эмульсий в углеводородах растворов различных прекурсоров в воде и диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии различных типов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Изучены закономерности формирования суспензий оксидов и сульфидов, в том числе и в условиях проведения реакции (*in situ*). В качестве прекурсоров использовали соединения вольфрама и молибдена, которые применяются при создании активных в гидрировании и гидрокрекинге сульфидных гетерогенных катализаторов (молибдаты и вольфраматы аммония; тиовольфраматы и тиомолибдаты аммония; гетерополимолибдаты и гетерополивольфраматы; соли, содержащие комплексы никеля с лимонной кислотой и гетерополикислоты; маслорастворимые прекурсоры, такие как карбонил молибдена, вольфрама, этилгексаноат никеля). При этом, прекурсор вводили в углеводородное сырье как в водной среде [1], так и в серосодержащем растворителе [2]. В качестве углеводородной среды с учетом состава реального сырья (газойлевых фракций тяжелых нефтей) использовали смеси: в случае ДМСО – ароматический углеводород/гексадекан (толуол, нафталин или метил-, диметил и триметилнафталины в качестве ароматических соединений), для воды – 10 %-ные растворы нафталина в бензоле.

При исследовании процесса формирования эмульсий ДМСО/углеводород были установлены фазовые состояния трехкомпонентных систем, таких как толуол – гептан – ДМСО, 2-метилнафталин – гептан – ДМСО. В качестве стабилизаторов были использованы традиционные ПАВ, хорошо зарекомендовавшие себя для стабилизации нефтей, такие как сорбитаны, для которых значение чисел гидрофильно-липофильный баланса (ГЛБ) изменялось от 4.3 (СПАН-80) до 8.6 (СПАН-20), а также были исследованы добавки различных полимеров (полиизобутилен (ПИБ), гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), олигомерный полиэтиленгликоль (ПЭГ-400)), которые могут способствовать кинетической стабилизации эмульсий за счет повышения вязкости систем.

Исследование образования сульфидов и оксосульфидов молибдена и вольфрама в системах ДМСО-гептан-толуол, ДМСО-гептан-2-метилнафталин, а также в системе ДМСО-гептан-нафталин показало необходимость введения дополнительного сульфидирующего агента диметилдисульфида (ДМДС) для формирования сульфидных Ni-Mo-S и Ni-W-S фаз, активных в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. В качестве прекурсоров использовали бутилметилпиперидиниевые соли с анионами  $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  и  $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ , а также растворы тиовольфрамата и тиомолибдата аммония вместе с избытком нитрата никеля (двукратный по отношению к вольфраму) в ДМСО. Использование комплексов никеля с тиоанионами позволило обеспечить их нанесение на специальный тип носителей – дендримерные сетки, содержащие полипропиленные и полиамидные дендримеры [3]. Когда в качестве солей использовали тиосоли ( $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$  и  $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ ), молибдаты и вольфраматы аммония, происходило образование соли алкиламмония и включение соответствующего аниона в дендример.

Катализатор, полученный на основе гексакарбонила вольфрама и этилгексаноата никеля в качестве прекурсоров, продемонстрировал очень высокую активность в гидрировании нафталина.

Полученные данные свидетельствуют, что при использовании маслорастворимых прекурсоров оптимальное мольное отношение W:Ni составляет 1:2. В этом случае конверсия нафталина достигает 99 % при высокой селективности по декалинам (до 98 %). При использовании в качестве модельного сырья 10% раствора нафталина в н-гексадекане было отмечено существенное влияние сульфидирующего агента на каталитическую активность получаемых Ni-W-S-частиц. Так, наиболее низкую активность проявляет катализатор, полученный при использовании в качестве сульфидирующего агента ДМСО, наиболее высокую каталитическую активность – катализатор, полученный при использовании ДМДС [2]. В указанных системах было подробно изучено гидрирование диметилзамещенных нафталинов. Конверсия диметилзамещенных нафталинов существенно изменяется в зависимости от взаимного расположения заместителей, что может быть связано с созданием стерических затруднений при адсорбции ароматического соединения на поверхности катализатора за счет расположения метильных заместителей на соседних атомах углерода на одном ароматическом кольце. При использовании катализатора, полученного путем разложения маслорастворимых прекурсоров, конверсия всех рассмотренных диметилзамещенных нафталинов при проведении реакции в течение 10 часов достигает 93-100%.

С использованием всех полученных катализаторах было изучено гидрирование и гидрообессеривание легких газойлей каталитического крекинга [4], и гидрирование специально синтезированных фракций диалкилнафталинов с содержанием смеси бутиламил-, гексиламил- и диамилметилнафталинов. Основная фракция указанных нафталинов ( $T_{\text{кип}}$  420-500 °С) соответствует вакуумному газойлю и они могут рассматриваться как модельный субстрат для дальнейших исследований. Показано, что используемые катализаторы обеспечивают при 380-400 °С гидрирование и гидрокрекинг указанных субстратов с конверсией до 90 %, а выход продуктов крекинга достигает 25 %.

**Благодарность.** Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123).

Публикации по гранту

[1] Sizova I.A., Serdyukov S.I., Maksimov A.L., *Pet. Chem.*, 2016, 56, 131 (doi: 10.1134/S0965544116020134)

[2] Sizova I.A., Kulikov A.B., Onishchenko M.I., Serdyukov S.I., Maksimov A.L., *Pet. Chem.*, 2016, 56, 44 (doi: 10.1134/S0965544115080174)

[3] Сизова И.А., Максимов А.Л., *Наногетерогенный катализ*. 2016. 1. 50. (doi: 10.7868/S2414215816010093)

[4] Сизова И.А., Куликов А.Б., Золотухина А.В., Сердюков С.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А., *Наногетерогенный катализ*. 2016. 1. 100. (doi: 10.1134/S2414215816020118)

## Новые водорастворимые лекарственные формы производного 1,2,3-тиадиазола на основе сокристаллов и комплексов включения

*Силуков О.И., Числов М.В., Брусникина М.А., Чибунова Е.С., Суров А.О., Куранов Д.Ю., Волкова Т.В., Прошин А.Н., Терехова И.В.*

Институт химии растворов им. Н.Д. Зелинского РАН, ул. Академическая 1,  
г. Иваново, 153045; эл. почта: olegsilyukov@yandex.ru

Болезнь Альцгеймера является неуклонно прогрессирующим заболеванием, основу которого составляют атрофические процессы в головном мозге, приводящие к нарушению памяти и функций головного мозга. Сегодня невозможно полностью излечить болезнь Альцгеймера, современные методы терапии позволяют только замедлить развитие дегенеративных изменений в клетках коры головного мозга. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых более эффективных лекарственных препаратов для терапии этой формы деменции, безусловно, актуальны.

В настоящей работе предлагается получение и исследование свойств новых водорастворимых форм производных 1,2,4-тиадиазола посредством получения сокристаллов и комплексов включения с циклодекстринами. Предварительно проведенные исследования серии производных 1,2,4-тиадиазола показали, что большая часть этих соединений плохо растворима в буферных растворах, имитирующих внутреннюю среду организма (рН 1.2 и 7.4). Растворимость тиадиазолов может быть существенно повышена в результате образования комплексов включения с циклодекстринами – олигосахаридами природного происхождения, которые широко используются в фармацевтике в качестве солюбилизаторов и средств доставки лекарств. Комплексообразование тиадиазолов с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами было исследовано с привлечением методов калориметрии титрования, УФ-спектроскопии и  $^1\text{H}$  ЯМР. Обнаружено, что наиболее устойчивые комплексы включения состава 1:1 образуются с  $\beta$ -циклодекстрином и его замещенными, что ведет к заметному повышению растворимости тиадиазола в буферных растворах. Проанализировано влияние строения циклодекстринов и тиадиазолов на термодинамические параметры комплексообразования в растворе. На следующем этапе работы комплексы включения в твердом состоянии были получены методами механоактивации и лиофилизации и затем охарактеризованы с привлечением ДСК, РФА, термомикроскопии и ИК-спектроскопии. Растворение таблетированных форм комплексов было исследовано в буферных растворах с рН 1.2 и 6.8, имитирующих внутреннюю среду желудка и кишечника, соответственно. Продемонстрировано, что растворимость и скорость растворения тиадиазола, входящего в состав комплекса с  $\beta$ -циклодекстринами, существенно возрастают, причем процесс протекает быстрее в кислой среде. Полученные комплексы могут быть рекомендованы в качестве пероральных лекарственных форм для проведения дальнейших биологических испытаний по определению биодоступности.

Вторым подходом, используемым в фармацевтике для повышения растворимости лекарственных препаратов, является сокристаллизация. Нами была предпринята получения сокристаллов производных 1,2,4-тиадиазола с различными алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами. В результате проведенного скрининга выявлено, что наиболее перспективными являются сокристаллы 1-[5-(3-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ола с ванилиновой и галловой кислотами, причем последние из перечисленных могут находиться в двух полиморфных модификациях.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-10017.**

Публикации по гранту

[1] Surov A.O., Bui C.T., Volkova T.V., Proshin A.N., Perlovich G.L. The impact of structural modification of 1,2,4-thiadiazole derivatives on thermodynamics of solubility and hydration processes. PCCP, 2015, 17, 20889 (doi: 10.1039/c5cp03263f).

[2] Брусникина М.А., Числов М.В., Силуков О.И., Волкова Т.В., Прошин А.Н., Терехова И.В. Комплексообразование  $\beta$ -циклодекстрина и гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина с биологически активным соединением на основе 1,2,4-тиадиазола. Химия в интересах устойчивого развития, 2015, 23, 601 (doi: 10.15372/KhUR20150514).

[3] Surov A.O., Bui C.T., Volkova T.V., Proshin A.N., Perlovich G.L. The impact of structural modification of 1,2,4-thiadiazole derivatives on thermodynamics of solubility and solvation processes in 1-octanole and n-hexane. J. Chem. Thermod. 2016. 96 (doi:10.1016/j.jct.2015.12.016).

[4] Суров А.О., Волкова Т.В., Перлович Г.Л. Процессы растворения, распределения и мембранной проницаемости 1,2,4-тиадиазолов – разработка подходов создания биодоступных лекарственных соединений // гл. 7 в монографии «Химия растворов биологически активных соединений / Отв. ред. академ. А.Ю. Цивадзе. – АО «Ивановский издательский дом» (принята в печать)

## Модификация поверхностного рельефа холестерических циклосилоксанов под действием отжига и УФ-облучения

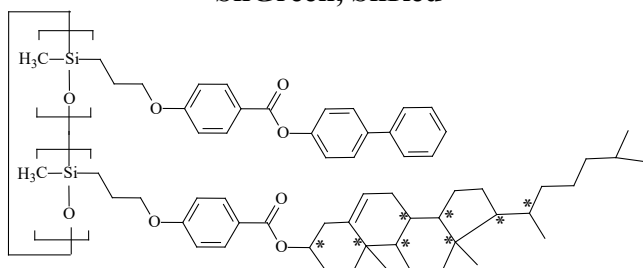
*Синицына О.В., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П.*

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр. 3, г. Москва, 119991; эл. почта: sinitsyna@gmail.com

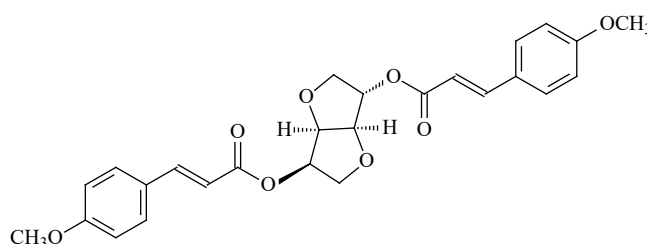
Важной задачей современного материаловедения является разработка эффективных методов формирования поверхностного микро- и нанорельефа, так как он существенно влияет на физические и химические свойства поверхности. Значительный интерес представляют пленки жидкокристаллических (ЖК) олигомеров и полимеров, особенно холестериков с уникальной спиральной супрамолекулярной структурой [1]. Благодаря наличию холестерической спирали в пленках на их поверхности возникает характерный нанорельеф, который может быть сохранен при охлаждении пленок ниже температуры стеклования.

В рамках настоящего проекта проведено исследование топографии холестерических пленок на основе циклосилоксановых олигомеров, которые характеризовались длиной волны селективного отражения света 515 нм (SilGreen) и 650 нм (SilRed). Для контроля шага холестерической спирали с помощью облучения УФ светом, в пленки вводили хирально-фотохромный допант на основе изосорбида (Sorb). Циклосилоксаны характеризуются лево-закрученной спиральной надмолекулярной структурой, в то время как хирально-фотохромный допант индуцирует правую холестерическую спираль. Введение допанта приводит к частичной раскрутке холестерической спирали, а последующее облучение УФ-светом – к E-Z фотоизомеризации молекул Sorb с уменьшением его закручивающей способности, и, как следствие, закрутке спирали. Исследования топографии пленок смесей проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при нагревании образцов в процессе сканирования в диапазоне температур от 20 °С до 100 °С [2].

### Холестерические циклосилоксаны SilGreen, SilRed

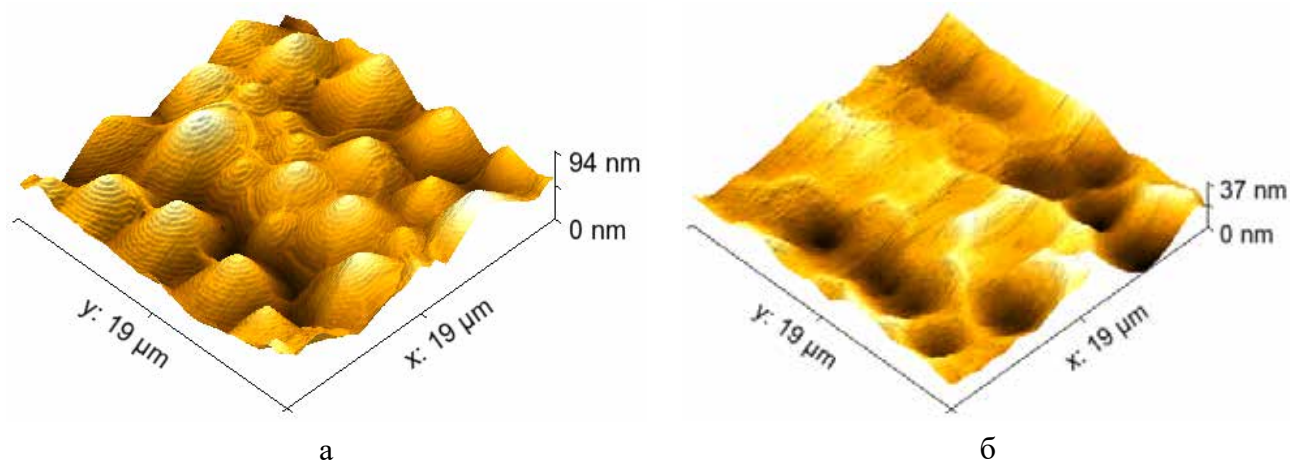


### Хирально-фотохромный допант Sorb



Показано, что поверхность холестерических пленок циклосилоксановых олигомеров состоит из доменов со спиральным рельефом с высотой в несколько единиц нанометров. Высота самих доменов зависит от температуры пленки и от ее термической предыстории. Так, в закаленных пленках SilGreen высота доменов составляет 15-30 нм, в медленно охлажденных 5-20 нм. При нагревании выше температуры стеклования (48 °С) происходит обращение формы доменов с выпуклой на вогнутую, при этом их высота становится отрицательной от -5 нм до -25 нм (см. рис. 1). При более высоких температурах рельеф поверхности сглаживается.

На примере смеси циклосилоксановых олигомеров SilRed и добавки Sorb визуализированы изменения топографии поверхности пленки, происходящие в процессе закрутки холестерической спирали, вызванной облучением УФ светом. Установлено, что шаг спирального рельефа уменьшается с 550 нм до 350 нм за счет поворота центров доменов и увеличения площади дефектных областей между ними.



**Рис. 1.** Изображения, полученные методом АСМ, одного и того же участка поверхности холестерической пленки SilGreen при температуре а) 48 °С и б) 63 °С.

Полученные данные демонстрируют широкие возможности по управлению микро- и нанорельефом поверхности ЖК пленок под воздействием нагрева и лазерного облучения с целью целенаправленной модификации структурно-поверхностных свойств полимерных пленок.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00379.

Публикации по гранту

[1] Shibaev V. «Liquid Crystalline Polymers» // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016, 1–46 (DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8).

[2] Sinitsyna O.V., Bobrovsky A.Yu., Meshkov G.B., Yaminsky I.V., Shibaev V.P., J. Phys. Chem. B, 2015, 119, 12708–12713 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06643).

## Разработка эффективных методов получения 5-гидроксиметилфурфурола и некоторых его производных из сырья растительного происхождения

*Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Леонтьева Д.В.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Просвещения 132, Новочеркасск, 346438; эл. почта smirnova\_nv@mail.ru

Функциональные органические материалы играют ключевую роль в современной промышленности и являются основными материалами будущего. В связи с истощаемостью и неравномерным распределением ископаемых ресурсов во всем мире активно ведутся разработки технологий получения таких материалов на основе возобновляемого растительного сырья. Одним из наиболее перспективных реагентов для получения различных химических реагентов из возобновляемого сырья растительного происхождения является 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ), так называемое «соединение-платформа», продукты частичного восстановления или окисления которого - 2,5-дигидроксиметилфуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, а также ациклические соединения, образующиеся в результате раскрытия фуранового цикла, могут использоваться для создания фармацевтических препаратов, растворителей, полимеров, а также замены используемых в настоящее время мономеров и адаптации новых материалов к существующим технологическим циклам.

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, промышленное получение 5-НМФ пока находится в стадии становления. Крупнотоннажный синтез 5-НМФ сдерживается недостаточной селективностью процесса дегидратации углеводов (фруктоза, глюкоза, сахароза, крахмал, целлюлоза и др.), а также сложностью выделения и очистки целевого продукта. Однако в настоящее время именно метод кислотно-катализируемой дегидратации фруктозы является наиболее эффективным.

В настоящей работе разработаны усовершенствованные способы получения 5-НМФ на основе кислотно-катализируемой дегидратации фруктозы: 1) синтез в ионных жидкостях с непрерывным удалением воды при пониженном давлении; 2) синтез в двухфазной системе водный раствор  $\text{NaHSO}_4$  – метилизобутилкетон при атмосферном давлении. Оба способа позволяют получать кристаллический 5-НМФ высокой чистоты (не менее 99%) и реализовать многократный рециклинг каталитической системы. Синтез в ионной жидкости (выход до 78%) удобен для реализации в лабораторном масштабе. Синтез в двухфазной системе, несмотря на сравнительно низкий выход 5-НМФ (до 45%), предпочтителен для промышленного масштабирования в связи с простотой выделения и очистки целевого продукта, меньшими затратами на регенерацию экстрагента и каталитической системы.

Разработаны также способы селективного медиаторного окисления 5-ГМФ, позволяющие получать 2,5-ДФФ с высоким выходом.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10444.

Публикации по гранту

[1] V. A. Klushin, K. I. Galkin, V. P. Kashparova, E. A. Krivodaeva, O. A. Kravchenko, N. V. Smirnova, V. M. Chernyshev, and V. P. Ananikov, Russ. J. Org. Chem, 2016, 52, 767 (doi: 10.1134/S1070428016060014).

## Электрохимический синтез оксидных наноструктур для фото- и электрокатализа

*Смирнова Н.В., Ульяновская А.А., Пудова Л.С., Александрин А.С., Куриганова А.Б.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Просвещения 132, Новочеркасск, 346438; эл. почта smirnova\_nv@mail.ru

В современной химии новых материалов важной исследовательской целью остается возможность систематически контролировать морфологию различных неорганических нано- и микро- материалов, так как на их химические и физические свойства существенное влияние оказывают форма и размер частиц. Для получения наноструктур оксидов металлов применяются такие методы, как гидротермальный, сольватермальный, метод осаждения, микроэмульсионный, золь-гель и другие. Большинство из них трудоемки, требуют применения дорогостоящего оборудования, высоких температур и растворителей. Электрохимический синтез с использованием переменного импульсного тока является перспективным подходом к получению структур оксидов металлов. Применение переменного тока позволяет интенсифицировать процесс образования оксидов, а также получать частицы различной морфологии в зависимости от условий синтеза.

В настоящей работе методом электрохимического диспергирования и окисления металлических электродов в растворе электролита под действием переменного импульсного тока были получены наноструктуры оксидов меди, цинка, титана, кобальта и никеля для применения в качестве фото- и электрокатализаторов. Синтезированные в хлориде натрия оксиды меди в зависимости от плотности переменного тока представляли собой частицы с размером от 1 мкм до 100 нм октаэдрической и полиэдрической формы, а также структуры «ядро-оболочка». Оксид титана, полученный в хлоридах калия и натрия с использованием асимметричных импульсов переменного тока, представлял собой  $TiO_2$  со структурой анатаза и примесью рутила, с размером частиц 10 – 14 нм и удельной площадью поверхности 90 – 155 м<sup>2</sup>/г. Оксиды меди, цинка и титана, а также гибридные системы на их основе проявили высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения органических красителей в водной среде под действием УФ и видимого света.

Таким образом, электрохимический синтез является перспективным методом создания эффективных материалов для фото- и электрокаталитических приложений.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00078.**

Публикации по гранту

Kuriganova, A.B., Smirnova, N.V. Mend. Commun., 2014, 24, 351-352 (DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.013)

Kuriganova, A., Alexandrin, A., Smirnova, N. Key Engineering Materials 2016, 683, 419-423 (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.419)

Kuriganova, A.B., Vlaic, C.A., Ivanov, S., (...) Bund, A., Smirnova, N.V. J. Appl. Electrochem. 2016, 46, 527-538 (DOI: 10.1007/s10800-016-0936-2)

Kuriganova, A.B., Vlaic, C.A., Ivanov, S., (...) Bund, A., Smirnova, N.V. Appl. Electrochem. 2016, 46 (5), 527-538 (DOI: 10.1007/s10800-016-0936-2)

## Динамические переходы в n-парафинах: аналитическое описание крупно-зернистой модели

Маневич Л. И., Смирнов В. В.

Институт Химической Физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991, эл-почта: maneitchleonid3@gmail.com

Нормальные парафины (n-парафины) встречаются как в составе минеральных образований / нефти, битумов, смол, сланцев, углей/, так и в объектах живой природы /восковые покрытия плодов, листьев и стеблей растений, воска и смолы органического происхождения/. Исследования свойств парафинов были начаты почти сто лет назад и продолжаются до настоящего времени. Еще один современный аспект интереса к низкомолекулярным гомологам насыщенных углеводородов связан с тем, что при молекулярно-динамическом моделировании характерные размеры расчетной ячейки составляют 30-50  $\text{CH}_2$ -групп и соответствуют размерам n-парафинов. При таком моделировании использование так называемых крупно-зернистых моделей полимерных цепей, в частности, полиэтиленового ряда, позволяет значительно экономить вычислительные ресурсы и исследовать более крупномасштабные процессы без потери физического содержания. С другой стороны, постановка МД-экспериментов, как и интерпретация их результатов, невозможны без аналитического описания исследуемых процессов.

В работе рассматриваются крутильные колебания молекул n-парафинов в рамках дискретной модели Френкеля-Конторовой. Спектр нелинейных нормальных мод дискретной задачи находится оригинальным полуобратным методом, позволяющим определить собственные частоты вне зависимости от длины цепи и амплитуды колебаний /исключая окрестность предельного угла поворота, который равен  $\pi$ /.

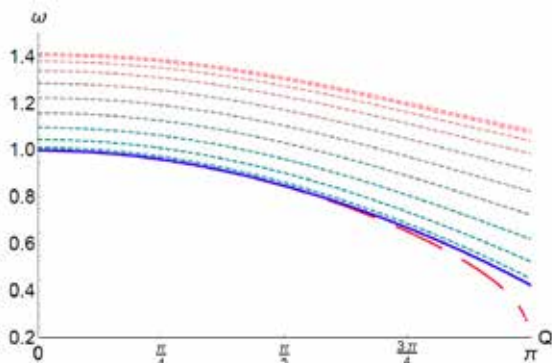


Рис. 1. Спектр нормальных крутильных колебаний n-парафинов с длиной цепи  $n=20$  в зависимости от амплитуды колебаний. Сплошная синяя кривая – щелевая мода ( $\kappa=0$ ), пунктирные кривые – нелинейные нормальные моды с волновыми числами от  $2\pi/n$  до  $\pi$ . Красная пунктирная кривая – точное решение для щелевой моды.

В работе показано, что взаимодействие нелинейных нормальных мод может быть исследовано на основе гамильтониана

$$H_a = \sum_{j=1}^N \frac{\beta}{2\omega} |\psi_{j+1} - \psi_j|^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left( J_0(\sqrt{\frac{2}{\omega}} |\psi_j|) - \omega |\psi_j|^2 \right), \quad (1)$$

который является комплексным представлением соответствующего гамильтониана модели Френкеля-Конторовой / $\psi_j$  – комплексные амплитуды нелинейных нормальных мод,  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка/.

Анализ гамильтониана (1) позволяет установить наличие двух динамических переходов, первый из которых соответствует потере устойчивости щелевой моды, а второй приводит к захвату энергии колебаний в некоторой области цепи.

При заданной амплитуде ротационных колебаний  $Q$  пороговые значения константы связи  $\beta$  могут быть оценены аналитически:

$$\beta_{ins} = \frac{J_2(Q)}{2 \sin^2(\kappa_1/2)} \quad \beta_{loc} = 2 \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N J_0\left(\frac{Q}{\sqrt{2}} f_j\right) - J_0(Q)}{Q^2 \sin^2(\kappa_1/2)} \quad (2)$$



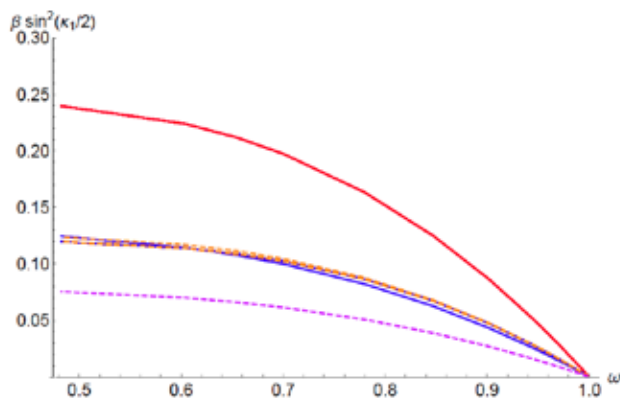


Рис. 2. Зависимость пороговых значений константы связи в случае потери устойчивости (сплошная красная кривая) и захвата энергии колебаний одной из половин цепи н-парафина (пунктирные кривые) от частоты щелевой моды.

Численное моделирование динамики дискретной модели Френкеля-Конторовой показало полное совпадение порогов динамических переходов с предсказанными аналитически.

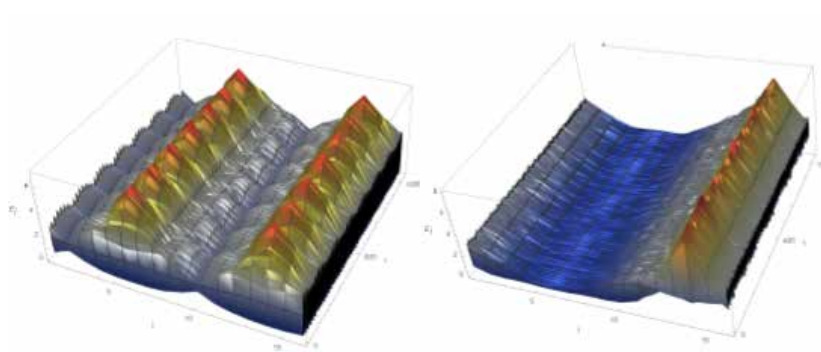


Рис. 3. Распределение энергии низкочастотных вращательных колебаний в молекуле н-парафина с длиной цепи  $n=16$  до потери устойчивости (а) и после порога локализации (б). Амплитуда колебаний  $Q=3\pi/4$ .

И в заключение хотелось бы обратить внимание на то, что предложенный в данной работе подход к анализу динамики дискретных нелинейных систем может быть применен во многих областях.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10302.

Публикации по гранту

[1] В.В.Смирнов, Л.И.Маневич, Динамический переход в н-парафинах: локализация крутильных колебаний. ДАН (в печати)

## Новые молекулярные строительные блоки на основе азопроизводных (тия)каликс[4]арена для получения фотопереключаемых супрамолекулярных систем

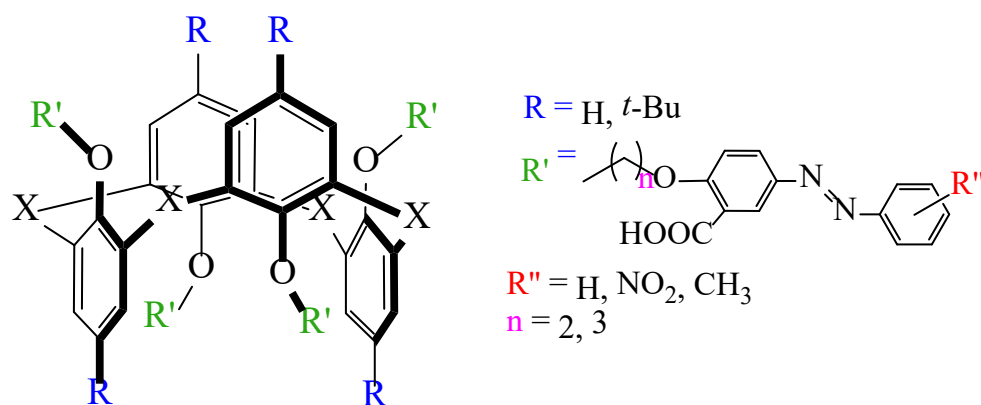
Соловьева С.Е.,<sup>а,б</sup> Ахметзянова З.В.,<sup>а,б</sup> Овсянников А.С.,<sup>а,б</sup> Антипин И.С.,<sup>а,б</sup> Коновалов А.И.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Казанский (приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008; эл. почта: osaalex2007@rambler.ru

<sup>б</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Арбузова 8, Казань, 420088

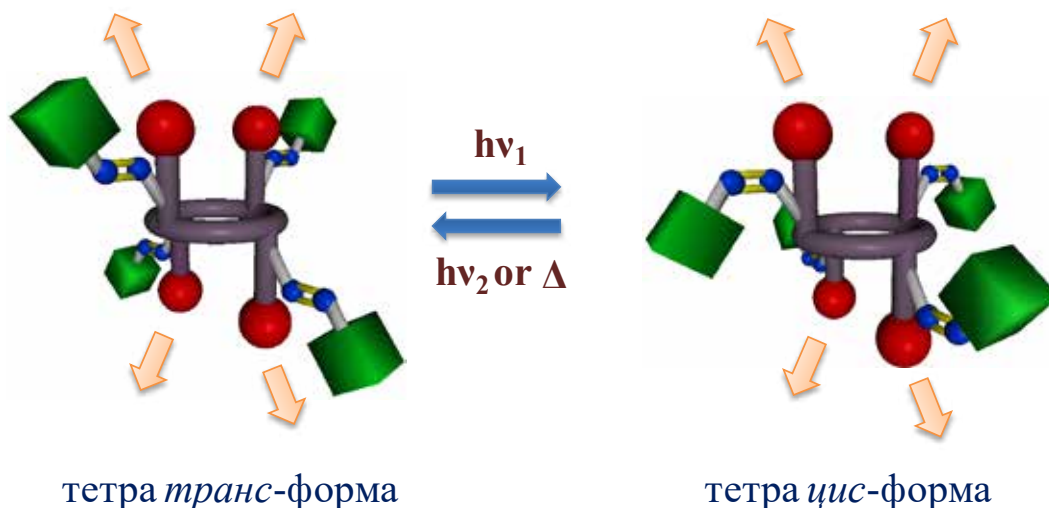
В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области изучения супрамолекулярных систем, способных к фотопереключению физических и химических свойств, которые представляют собой основу для получения новых «смарт» материалов с контролируемыми свойствами. Результатами данных работ в ближайшей перспективе может стать создание новых селективных адсорбентов, LED-устройств, сенсорных датчиков, информационных носителей высокой ёмкости. В качестве перспективных с точки зрения потенциального применения фотопереключаемых супрамолекулярных систем могут выступать твёрдофазные металл-органические и водородносвязанные молекулярные сетки, полученные в результате целенаправленной самосборки комплементарных молекулярных строительных блоков (тектонов).

В ходе выполнения данного проекта были синтезированы серии координационных сеток на основе катионов Ag(I) [1, 2], Hg(II) [3], Fe(II) [4], Mn(II) [5], а также новые предорганизованные органические рецепторы - карбоксильные производные (тия)каликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, содержащие фотопереключаемые азогруппы (-N=N-) (рис.1). Они представляют собой привлекательные молекулярные тектоны для получения протяжённых молекулярных сеток различной размерности в кристаллической фазе, благодаря тетраэдрическому расположению терминальных координирующих центров (карбоксильных групп).



**Рис. 1.** Новые карбоксильные производные (тия)каликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, содержащих фотопереключаемые азогруппы на нижнем ободе макроцикла.

Важно отметить, что дизайн тектонов осуществлен, что переключаемая группа находится в боковой цепи с целью избежать возможности разрушения кристаллических супрамолекулярных ансамблей в результате *цис-транс* фотоизомеризации под действием УФ-облучения. Схематичное представление процесса фотопереключения под действием УФ-облучения тетразамещённых производных (тия)каликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, содержащих азогруппы -N=N- (атомы азота указаны синим цветом), а также карбоксильные координирующие центры (указаны красным цветом) представлено на рис. 2. Розовыми стрелками показаны наиболее вероятные направления координационного взаимодействия с катионами металлов. Зелёным цветом изображены донорные/акцепторные заместители азобензольных групп.



**Рис. 2.** Схема фотопереключения синтезированных соединений

Структура полученных соединений установлена различными физическими методами. Изучена способность данных соединений образовывать наноассоциаты в растворе при взаимодействии с катионами металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) в обычных условиях, а также при УФ-облучении.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-30006.

Публикации по гранту

- [1] A. S. Ovsyannikov, M. H. Noamane, R. Abidi, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini CrystEngComm 2016, 18, 691-703 (doi: 10.1039/C5CE02310F)
- [2]. A.Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, RussChemBull., 2015, 64, 1955 (doi : 10.1007/s11172-015-1099-8)
- [3] A.Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, Macroheterocycles, 2016, 9, 17-22 (doi: 10.6060/mhc151196o).
- [4] A.Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, and Mir Wais Hosseini, Macroheterocycles, 2015, 8, 113-119 (doi: 10.6060/mhc150768s)
- [5] R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska and S. Kaskel, Cryst. Growth Des., 2016, 16, 5084–5090 (doi: 10.1021/acs.cgd.6b00681)

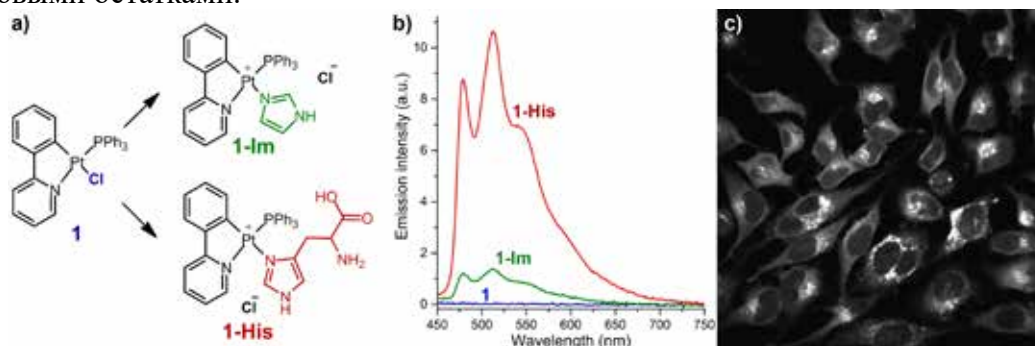
## Включение люминесценции комплекса платины(II) в присутствии имидазолсодержащих молекул

*Соломатина А.И., Челушкин П.С., Кошель Е.И., Туник С.П.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, г. Санкт-Петербург, 198504; эл. почта: nastisol@gmail.com

Фосфоресцентные комплексы переходных элементов привлекают все большее внимание в последние годы в контексте их использования в биоимиджинге. Целый ряд преимуществ таких соединений перед обычными флуорофорами (большие Стоксовский сдвиг и время жизни возбужденного состояния, большая фотостабильность) открывает многочисленные перспективы применения комплексов переходных элементов в микроскопии и биологии. Одно из наиболее интересных современных направлений исследования в этой области — это создание селективных люминесцентных проб, меняющих свои фотофизические свойства в присутствии определенных биологических молекул.

В рамках данной работы было обнаружено, что комплекс **1** (рисунок 1, а), который не люминесцирует в растворе, проявляет люминесценцию в присутствии имидазолсодержащих молекул (рисунок 1, б), таких как сам имидазол, гистидин, пептиды и белки, содержащие гистидин в своей структуре. Было установлено, что фотофизические изменения обусловлены химическими превращениями в структуре платинового комплекса, а именно замещением хлоридного лиганда в координационной сфере платины пиридиновым атомом азота имидазольного кольца (рисунок 1, а). Кроме того, было показано, что в реакциях со сложными биологическими молекулами — белками, такими как человеческий сывороточный альбумин (ЧСА), комплекс селективно связывается именно с гистидиновыми остатками.



**Рис. 1.** (а) Структура комплекса **1** и его взаимодействие с имидазолом и гистидином; (б) спектры люминесценции комплекса **1** и комплексов с имидазолом (**1-Im**) и гистидином (**1-His**); (с) имиджинг с временным разрешением (PLIM) клеток HeLa после инкубирования с раствором конъюгата **1-ЧСА**.

Конъюгаты мономерного ЧСА и комплекса **1** были получены и использованы в качестве меток для люминесцентной микроскопии (**1-ЧСА**). Продемонстрировано, что метки сохраняли способность нативного альбумина проникать в клетки. Технология имиджинга с временным разрешением (PLIM) позволила получить карту распределения метки в исследуемой клетке и определить зависимость времени жизни локального сигнала фосфоресценции, которое определяется характеристиками локального окружения метки.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных Центров Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Магнито-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Рентгенодифракционные методы исследования и центра «Хромас».

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 16-43-03003).

## Применение субкритической воды для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования веществ

*Статкус М.А., Гончарова Е.Н., Горбачева С.Ю., Семенова И.П., Цизин Г.И.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет  
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3  
E-mail: mstatkus@gmail.com

Создание гибридных проточных методов анализа, включающих стадии сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения, повышает чувствительность и селективность анализа, расширяет круг решаемых задач по сравнению с прямым ВЭЖХ определением. Однако увеличение чувствительности определения за счет концентрирования нередко приводит к увеличению ширины пиков на хроматограмме и ухудшению разрешения. Нами предложен подход, позволяющий повысить эффективность сочетания сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения за счет использования так называемой субкритической воды в качестве десорбирующего раствора.

В работах, опубликованных за последние 15–20 лет, предложена и развита идея применения воды, нагретой свыше 100 °С под давлением в несколько десятков атмосфер, в качестве растворителя, свойства которого существенно отличаются от свойств воды в обычных условиях. Температура и давление при этом существенно ниже критических параметров воды, поэтому вода не переходит в состояние сверхкритического флюида, а остается жидкостью – так называемой субкритической водой. При повышенных температуре и давлении уменьшается вязкость и диэлектрическая проницаемость воды, что позволяет использовать ее в качестве альтернативы органическим растворителям при проведении ВЭЖХ разделения, экстрагирования и сорбционного концентрирования. Установлено, что свойства воды как элюента при температурах 150–250 °С сопоставимы со свойствами чистых ацетонитрила или метанола.

В докладе будет представлен краткий обзор современных работ, посвященных использованию субкритической воды в качестве элюента в жидкостной хроматографии, а также результаты исследований, проведенных авторами, по использованию субкритической воды в качестве десорбирующего раствора при сочетании сорбционного концентрирования и обращено-фазного ВЭЖХ определения фенолов, фталатов и других органических веществ.

**Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 14-23-00012).**

Публикации по гранту:

1. D. R. Borisova, M. A. Statkus, G. I. Tsysin, Y. A. Zolotov // Separation Science and Technology. Vol. 51, Iss. 12. 2016. P. 1979–1985. DOI: 10.1080/01496395.2016.1199571
2. Цизин Г.И., Статкус М.А. 2016. Москва, ООО «ЛЕНАНД», ISBN 978–5–9710–3465–0, 448 с.
3. D. R. Borisova, E. N. Goncharova, M. A. Statkus, and G. I. Tsisin. Moscow University Chemistry Bulletin, 2015, Vol. 70, No. 5, pp. 237–241. DOI: 10.3103/S002713141505003X

## Хлорониевые катионы R-Cl<sup>+</sup>-R в конденсированной фазе: получение, термическая устойчивость и реакционная способность

Стоянов Е.С.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, проспект Лаврентьева 9, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: evgenii@nioch.nsc.ru

Галлониевые катионы, R-Hal<sup>+</sup>-R, общепризнаны как активные интермедиаты в реакциях электрофильного замещения, а также как эффективные метилирующие и протонирующие агенты. Их стабильность возрастает в ряду Hal = Cl, Br, I и до недавнего времени считалось, что только соли катионов с Hal = Br и I устойчивы при комнатной температуре. Недавно нами были получены и рентгеноструктурно охарактеризованы соли хлорониевых катионов CH<sub>3</sub>-Cl<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Cl<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> с исключительно устойчивыми и химически инертными карборановыми противоionsами CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup> сопряженные кислоты которых самые сильные из известных суперкислот.

В настоящей работе приводятся результаты по получению и исследованию химических свойств стабильных при комнатной и повышенной температурах (60-120 °С) хлорониевых катионов (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> с n = 1 – 3 в солях с карборановыми противоionsами CHB<sub>11</sub>Hal<sub>11</sub><sup>-</sup> (Hal = F, Cl). Также получены и исследованы нейтральные аналоги этих катионов: соли CH<sub>3</sub>-(CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>) и CH<sub>3</sub>-(CHB<sub>11</sub>F<sub>11</sub>). С увеличением n устойчивость хлорониевых катионов понижается и уже при n ≥ 4, начиная с [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> и (cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, они распадаются при комнатной температуре с образованием олигомерных карбокатионов. Ассиметричные катионы R<sub>1</sub>-Cl<sup>+</sup>-R<sub>2</sub> менее устойчивы чем симметричные и легко диспропорционируют: R<sub>1</sub>-Cl<sup>+</sup>-R<sub>2</sub> → R<sub>1</sub>-Cl<sup>+</sup>-R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub>-Cl<sup>+</sup>-R<sub>2</sub> [1].

Исследовано взаимодействие хлорониевых катионов с простыми хлоралканами, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CHCl<sub>3</sub> при комнатной и повышенной температурах [1] и их термический распад с образованием карбокатионов.

Если нейтральный аналог флюорониевого катиона CH<sub>3</sub>-CHB<sub>11</sub>F<sub>11</sub> термически устойчив при 100-150 °С, то флюорониевые катионы R<sub>2</sub>F<sup>+</sup> нестабильны уже при комнатной температуре. Даже наиболее устойчивый из них, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, распадается с образованием этильного катиона C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> с выделением HF. Флюорониевые катионы намного более реакционноспособны, чем соответствующие хлорониевые, показывая аналогичные химические свойства при гораздо более низких температурах.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10151.

Публикации по гранту

[1] Stoyanov E.S. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 12896 (doi: 10.1039/c6cp00946h).

## Новый фотосенсибилизатор на основе бактериопурпуринида и наночастиц магнетита

Суворов Н.В.<sup>1</sup>, Попков А.М.<sup>1</sup>, Гаранина А.С.<sup>2</sup>, Каплан М.А.<sup>3</sup>, Мажуга А.Г.<sup>2</sup>,  
Миронов А.Ф.<sup>1</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Московский Технологический Университет (МИТХТ)

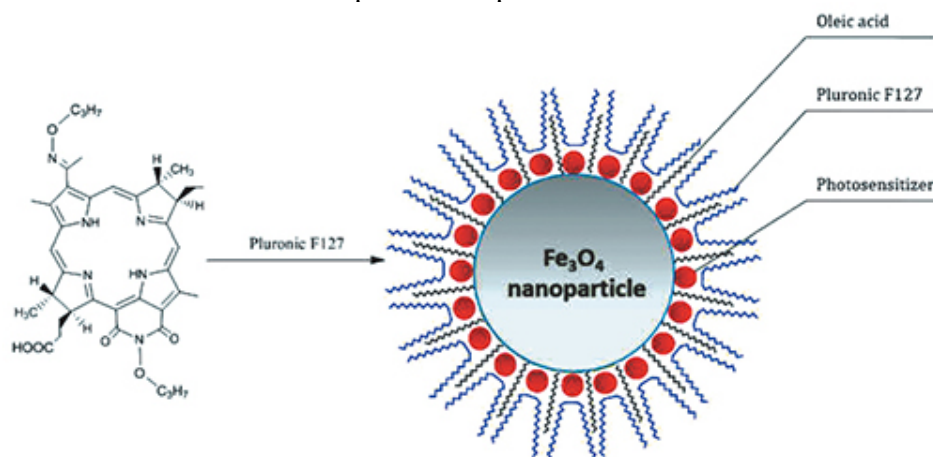
<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>3</sup>Медицинский радиологический научный центр им. А.Ф. Цыба —  
филиал ФГБУ «ФМИЦ им. П.А. Герцена» Минздрава России

e-mail: suvorov.nv@gmail.com

Одним из ограничений метода фотодинамической терапии является низкая селективность накопления фотосенсибилизаторов (ФС) в опухолевых тканях. В настоящей работе рассмотрен подход к повышению туморотропности фотосенсибилизаторов бактериохлороинового ряда.

В качестве лидерного соединения был выбран О-пропилоксим-N-пропоксибактериопурпуринимид, полученный из бактериохлорофилла *a*, выделенного из биомассы бактерий *Rhodobacter capsulatus* штамм В10. Разработка фотосенсибилизаторов, действующих по механизму неспецифического таргетинга, включала иммобилизацию пигмента на наночастицы магнетита, которые были покрыты олеиновой кислотой и Pluronic F127. Наноструктурированный ФС представляет собой конъюгат сферической формы с гидродинамическим диаметром 125 нм, который поглощает свет в области 795 нм и интенсивно флуоресцирует при 803 нм. В ходе биологических испытаний *in vitro* на линиях раковых клеток LNCaP и PC-3 было показано, что скорость накопления наноструктурированного ФС в опухолевых клетках выше, по сравнению с мицеллярной формой бактериопурпуринида. Также данный конъюгат показал повышенное накопление в ходе испытаний *in vivo* на крысах с саркомой М1.



Исследование проведено при поддержке гранта РФФ №16-13-10092.

## Молекулярные зонды на основе хлорамфеникола для изучения рибосомного туннеля

Терещенков А.Г.<sup>1</sup>, Поликанов Ю.С.<sup>2,3</sup>, Остерман И.А.<sup>1</sup>, Сумбатян Н.В.<sup>1</sup>, Богданов А.А.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия; эл. почта: sumbtyan@belozersky.msu.ru

<sup>2</sup> Department of Biological Sciences, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL, USA;

<sup>3</sup> Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL, USA;

<sup>4</sup> НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия;

Строение и функции рибосомных РНК (рРНК), составляющих более 80% всей клеточной РНК, изучаются уже не одно десятилетие, однако молекулярные механизмы их работы в рибосоме во многом остаются неизвестными. Рибосома обладает несколькими функциональными центрами, построенными преимущественно или исключительно из сегментов рРНК. Работа этих центров строго скоординирована, что достигается, как это выяснилось в последние годы, путем передачи сигналов от одного центра к другому. Поскольку расстояние между функциональными центрами рибосомы существенно превышает их размеры, можно предположить, что передача функциональных сигналов в ходе трансляции генетической информации осуществляется аллостерически путем направленных локальных изменений в структуре рРНК. К наименее изученным функциональным центрам рибосомы относится рибосомный туннель. Рибосомный туннель взаимодействует с растущей в ходе биосинтеза белка полипептидной цепью, проходящей через него, что в ряде случаев может привести к аресту трансляции. Одним из подходов, позволяющим наблюдать структурные преобразования при функционировании рибосомного туннеля, является моделирование этих процессов методом молекулярной динамики [1, 2]. С другой стороны, изучение принципов распознавания рибосомным туннелем пептидной цепи, а также связанных с этим механизмов регуляции трансляции может проводиться путем разработки и использования молекулярных зондов, построенных на основе рибосомных антибиотиков. В структуру этих молекул включены аминокислотные и пептидные остатки, моделирующие растущую полипептидную цепь. Такие соединения связываются в пептидилтрансферазном центре или в рибосомном туннеле, что делает возможным с использованием разнообразных биохимических методов выявление контактов между аминокислотными остатками пептидной части молекулы и стенками рибосомного туннеля. Так, если дихлорацетильный остаток в молекуле хлорамфеникола заменить на аминокислоту или короткий пептид, заместитель будет направлен в сторону рибосомного туннеля подобно растущей полипептидной цепи, в то время как амфеникольная часть соединения будет служить якорем, удерживающим всю молекулу в А-сайте пептидилтрансферазного центра. Такие соединения могут также представлять интерес как потенциальные антибактериальные препараты.

В данной работе был синтезирован ряд новых аминокислотных аналогов хлорамфеникола. В качестве аминокислотных остатков использовались L-, D- и некоторые неприродные аминокислоты. Способность полученных соединений связываться с бактериальными рибосомами была изучена путем измерения уровня поляризации флуоресценции при вытеснении флуоресцентного аналога эритромицина из его комплексов с рибосомами *E. coli* [3]. Соединения, содержащие лизин и гистидин в качестве аминокислотных остатков, показали наибольшее сродство к рибосоме, сравнимое или даже превосходящее аффинность хлорамфеникола. С помощью метода рентгеноструктурного анализа была определена кристаллическая структура комплекса 70S рибосомы *Thermus thermophilus* с тРНК в А-, Р-, и Е-сайтах с некоторыми из хлорамфеникольных аналогов. Анализ полученных структур позволил выявить специфические контакты между остатками аминокислот, принадлежащими производным хлорамфеникола, и нуклеотидными остатками 23S рРНК.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-24-00061.**

Публикации по гранту

[1] Макаров Г.И., Головин А.В., Сумбатьян Н.В., Богданов А.А., Биохимия, 2015, 80, 1250 (doi: 10.1134/S0006297915080106).

[2] Макаров Г.И., Макарова Т.М., Сумбатьян Н.В., Богданов А.А., Успехи биологической химии, 2016, 56, в печати.

[3] Терещенков А.Г., Шишкина А.В., Карпенко В.В., Чертков В.А., Коневега А.Л., Касацкий П.С., Богданов А.А., Сумбатьян Н.В., Биохимия, 2016, 81, 1439 (doi: 10.1134/S000629791610013).

## Фармацевтические многокомпонентные кристаллы фторхинолонов: физико-химические свойства и полиморфизм

*Суров А.О., Перлович Г.Л.*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Академическая 1, г. Иваново, 153045;  
эл. почта: aos@isc-ras.ru*

Выбор эффективной лекарственной формы, обеспечивающей оптимальное лечебное действие, является одной из наиболее важных стадий в процессе разработки новых лекарственных соединений (ЛС). Известно, что около 80% всех лекарственных препаратов поставляется на рынок в виде твердых лекарственных форм (таблетки, капсулы, порошки и т.д.). Твердая форма имеет очевидные преимущества как с точки зрения экономики изготовления, хранения и транспортировки, так и удобства приема препарата. Одним из ключевых факторов, определяющих вид будущей лекарственной формы активного фармацевтического ингредиента, является его биодоступность, которая, в свою очередь, зависит от скорости растворения и растворимости вещества в воде. Супрамолекулярная химия и ее отдельное направление – инженерия кристаллов – предлагают уникальные и эффективные подходы для коррекции критичных биофармацевтических параметров АФИ (растворимость, скорость растворения и биодоступность) без изменения его химической структуры (*фармакофора*), которые заключаются в создании фармацевтических многокомпонентных кристаллов (сокристаллов) и молекулярных солей.

В рамках настоящего проекта были получены и исследованы многокомпонентные кристаллы антибактериальных лекарственных соединений, принадлежащих к группе фторхинолонов (ципрофлоксацин и норфлоксацин) с различными органическими карбоновыми кислотами. Для всех исследованных систем были получены монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ с полной расшифровкой их кристаллических структур, изучены процессы плавления и дегидратации, проанализированы растворимость и скорость растворения в буферных растворах с физиологическими значениями рН (1.2 и 6.8). Показано, что при рН 1.2 скорости растворения ципрофлоксацин фумарата и ципрофлоксацин малеата превышают скорость растворения коммерческой формы препарата (ципрофлоксацин гидрохлорид). В среде с рН 6.8 ципрофлоксацин фумарат, ципрофлоксацин малеат и ципрофлоксацин адипат показывают существенное увеличение растворимости по сравнению с чистым лекарственным соединением. Таким образом, новые кристаллические соли ципрофлоксацина с органическими противоионами могут быть использованы как перспективные лекарственные формы данного антибиотика. На примере соли ципрофлоксацина с малеиновой кислотой исследовано явление полиморфизма в многокомпонентных кристаллах. Проанализированы кристаллические структуры и механизмы образования различных полиморфных модификаций соли, установлена их относительная термодинамическая стабильность и рассчитаны энергии кристаллических решеток.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00640.**

Публикации по гранту

- [1] Surov A. O., Manin A. N., Voronin A. P., Drozd K. V., Simagina A. A., Churakov A. V., Perlovich, G. L., Eur. J. Pharm. Sci., 2015, 77, 112-121. (doi: 10.1016/j.ejps.2015.06.004)  
[2] Surov A. O., Churakov A. V., Perlovich, G. L. Cryst. Growth Des. 2016, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01277

## Физико-химические характеристики комплексов включения моксифлоксацина с гидроксипропилциклодекстрином полученного с использованием сверхкритических флюидных технологий

*Суховерков К.В., Кудряшова Е.В.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
suhowerkov@yandex.ru

Туберкулез - тяжелое, широко распространенное инфекционное заболевание, которое является одной из основных причин смертности в развивающихся и развитых странах на всех континентах земного шара. В последние 20 лет из-за высокой мутагенности штаммов микобактерий туберкулеза (*Mycobacterium tuberculosis*, МБТ), развиваются новые мультирезистентные и пан-резистентные штаммы МБТ. В результате у 10-15% пациентов развивается множественная лекарственная устойчивость (МЛУ), что требует применения препаратов второй линии (в первую очередь, фторхинолонов, левофлоксацин, цiproфлоксацин и др) и продолжительной терапии, которая занимает 24-48 месяцев. Следует отметить, что применяющиеся сегодня противотуберкулезные препараты (ПТП) группы фторхинолонов имеют ограничения по стабильности и биодоступности, обладают побочными эффектами и неоптимальными фармакокинетическими свойствами.

Одним из наиболее перспективных подходов к оптимизации фармакокинетических свойств фторхинолонов перспективным является создание их комплексов включения с  $\beta$ -циклодекстрином (ЦД) и его производными. Производные циклодекстринов широко применяются в фармацевтике в качестве комплексообразующих агентов, которые повышают растворимость в воде гидрофобных лекарственных субстанций, увеличивают их биодоступность и обеспечивают контролируемое высвобождение препарата. ЦД всасываются в желудочно-кишечном тракте; их макроциклическое кольцо не разрушается в желудке и в тонком кишечнике, но постепенно деградирует в толстом кишечнике, что обеспечивает возможность создания препаратов с пролонгированным терапевтическим эффектом, вводимых перорально.

Однако эффективность включения лекарственного вещества при образовании комплексов классическими методами (твердофазное перетирание и лиофилизация водного раствора смеси компонентов), как правило, низкая и редко превышает 20%. Кроме того, в полученных препаратах содержится остаточное количество воды, что приводит к уменьшению их стабильности при хранении, что серьезно ограничивает возможности использования данного подхода для создания систем доставки лекарств.

Использование сверхкритических флюидных технологий (СКФ) позволяет преодолеть возникающие проблемы. СКФ обладают целым рядом неоспоримых преимуществ по отношению к традиционным технологиям, используемым в современной биоинженерии, такими как возможность проводить процесс в одну стадию; позволяют полностью исключить использование растворителей (в том числе, воды). Отсутствие стадий очистки и сушки многократно упрощает получение целевого продукта.

Представленное исследование посвящено разработке нового высокоэффективного способа получения комплексов-включения моксифлоксацина (МФ) и 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина с использованием сверхкритических флюидных технологий (СКФ). Применительно к синтезу комплексов включения «гость-хозяин» МФ с циклодекстринами наиболее эффективным представляется метод СКФ в режиме RESS (Rapid Extension of Supercritical Solvent), который заключается в обработке сухой смеси компонентов комплекса с использованием сверхкритических жидкостей, в частности,  $\text{scCO}_2$ , под давлением порядка 150-200 атм и температурах 40-80°C. При данных условиях  $\text{scCO}_2$  выступает в качестве растворителя, способного эффективно растворять различные субстанции и пластифицировать полимеры. За счет уникальных свойств СКФ: низкой вязкости сверхкритического флюида, пониженного поверхностного натяжения, высокой скорости процессов массопереноса, а также за счет оптимизации физико-химических параметров проведения

синтеза (давление 100-300 атм и температура 40-80С) можно добиться смещения термодинамического равновесия в сторону образования комплексов и повышения эффективности взаимодействия компонентов.

В представленной работе для оценки эффективности разрабатываемого подхода на основе метода RESS для проведения синтеза комплекса моксифлоксацина с 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином применен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволяющий определить морфологию частиц и контролировать присутствие несвязанных МФ и ГПЦД в полученных образцах. Найдено, что после RESS обработки сухой смеси МФ и ГПЦД образуются частицы в форме многогранников с закругленными краями, которые соответствует комплексу МФ-ГПЦД; частиц соответствующих исходным МФ и ГПЦД в полученном образце МФ-ГПЦД не содержится. Полученные данные свидетельствует о том, что при RESS обработке происходит включение МФ в полость ГПЦД, а не кристаллизация каждого из компонентов системы по отдельности, которая превалирует в случае получения комплекса методом лиофилизации из водного раствора. Размер микрочастиц RESS-комплекса, определенный методом СЭМ, составляет 2-4 мкм, что делает его подходящим как для пероральной, так и ингаляционной форм лекарственного препарата на основе МФ

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в случае комплекса полученного методом RESS степень включения МФ в комплекс близка к максимальной (90-100%), в то время как для комплекса полученного методом лиофилизации степень включения МФ в комплекс была порядка 20%. Объяснением более высокой эффективности метода RESS является тот факт, что в случае получения комплекса метода лиофилизации, компоненты МФ и ЦД находятся в гидратированном состоянии. Это снижает эффективность включения фторхинолона в полость ЦД, которое реализуется, главным образом, за счет гидрофобных взаимодействий. Иная ситуация реализуется в случае метода RESS, где синтез комплекса проводится в скСО<sub>2</sub>. Растворимость и степень сольватации МФ в скСО<sub>2</sub> низкая, в то же время находящийся в системе ЦД, выступает как амфифильный компонент, повышающий растворимость МФ за счет его способности образовывать комплекс включения «гость-хозяин». Процесс проводится в безводной среде и под давлением 200 атм, что обуславливает сдвиг термодинамического равновесия в сторону образования комплекса. В результате наблюдается более эффективное взаимодействие компонентов и высокая степень включения МФ в комплекс.

Полученные результаты открывают перспективы применения разработанного подхода на основе СКФ для разработки систем доставки МФ пролонгированного действия для лечения туберкулезной инфекции.

**Благодарность:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 15-13-00063

## Циклические нитронаты: новые методы получения и трансформации

*Сухоруков А.Ю., Таболин А.А., Левин В.В., Иоффе С.Л., Дильман А.Д., Злотин С.Г.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: sukhorukov@ioc.ac.ru

Среди всего массива известных гетероциклических азот-кислородных систем циклические нитронаты представляются одними из наиболее перспективных интермедиатов для использования в направленном стереоселективном синтезе. Ключевыми преимуществами циклических нитронатов как полупродуктов в синтезе являются разносторонняя реакционная способность нитронатного фрагмента и высокая стереоселективность трансформаций с его участием. В последние годы синтетический потенциал циклических нитронатов широко продемонстрирован успешным получением на их основе различных стереохимически сложных азот-содержащих молекул, среди которых природные алкалоиды и фармацевтические препараты. В этой ситуации, разработка методов получения и исследование новых аспектов химии этих важных азот-кислородных систем являются актуальной задачей, которая входит в круг научных проблем, решаемых в рамках мегапроекта РФФ «Органические и гибридные молекулярные системы для критических технологий в интересах национальной безопасности и устойчивого развития».

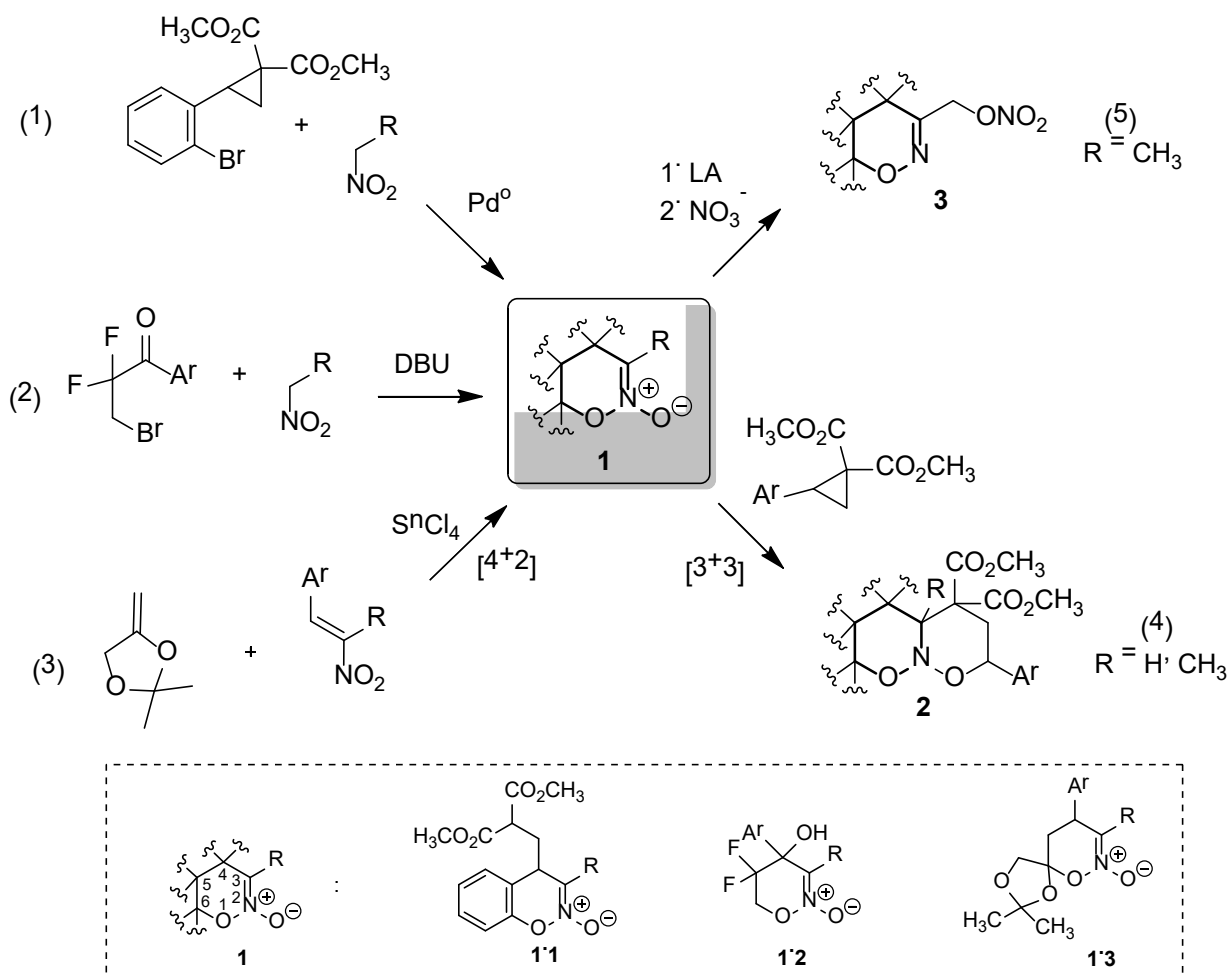


Схема 1. Новые методы получения и трансформации циклических нитронатов типа 1

В работе предложено три новых подхода к синтезу шестичленных циклических нитронатов (1,2-оксазин-*N*-оксидов **1**) из доступных предшественников (Схема 1):

- (1) тандемная Pd-катализируемая конденсация *o*-бромарил-замещенных циклопропанов с нитроалканами  $RCH_2NO_2$ ;
- (2) каскадная конденсация нитроалканов  $RCH_2NO_2$  с 2-бром-1,1-дифторкетонами;
- (3)  $SnCl_4$ -прототируемое [4+2]-циклоприсоединение нитроалкенов к 4-метилен-1,3-диоксоланам.

Эти общие и эффективные подходы открывают доступ к *N*-оксидам типа **1** с характером замещения, недоступным с помощью известных методов, в частности к 5,6-бензаннелированным (**1.1**), 5,5'-дифтор-замещенным (**1.2**) и спироциклическим (**1.3**) нитронатам (см. нижнюю часть Схемы 1).

Обнаружены и исследованы два новых превращения циклических нитронатов **1** – [3+3]-циклоприсоединение к донорно-акцепторным циклопропанам (Схема 1, (4)) и C-H функционализация алкильной группы в положении C-3 ( $R = CH_3$ ) с введением нитроксигруппы (Схема 1, (5)). Образующиеся новые гетероциклические N-O системы – бициклические нитрозоацетали **2** и нитрокси-замещенные 1,2-оксазины **3** – представляют интерес с точки зрения биологической активности (например, как доноры NO) и как интермедиаты в стереоселективном синтезе функционализированных аминов.

## Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126

Публикации по гранту

- [1] A. Yu. Sukhorukov, A. A. Sukhanova, S. G. Zlotin, *Tetrahedron*, 2016, 72, 6191-6281 (DOI: 10.1016/j.tet.2016.07.067) (обзор).
- [2] S.G. Zlotin, A.M. Churakov, O.A. Luk'yanov, N.N. Makhova, A.Yu. Sukhorukov, V.A. Tartakovsky, *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 399-409 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.001) (обзор).
- [3] A. Shved, A. Tabolin, R. Novikov, Y. Nelyubina, V. Timofeev, S. Ioffe, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, в печати (DOI: 10.1002/ejoc.201600952).
- [4] Ya. A. Naumovich, V. E. Buckland, D. A. Sen'ko, Yu. V. Nelyubina, Yu. A. Khoroshutina, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 3963-3974 (DOI: 10.1039/C6OB00388E).
- [5] O. V. Fedorov, V. V. Levin, A. D. Volodin, M. I. Struchkova, A. A. Korlyukov, A. D. Dilman, *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 3639-3642 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.06.135).
- [6] A. A. Mikhaylov, A. D. Dilman, R. A. Novikov, Y. A. Khoroshutina, M. I. Struchkova, D. E. Arkhipov, Y. V. Nelyubina, A. A. Tabolin, S. L. Ioffe, *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 11-14 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.10.091).
- [7] A. A. Tabolin, R. A. Novikov, Y. A. Khomutova, A. A. Zharov, G. A. Stashina, Y. V. Nelyubina, Y. V. Tomilov, S. L. Ioffe, *Tetrahedron Lett.*, 2015, 56, 2102-2105 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.03.011).
- [8] A. A. Mikhaylov, P. A. Zhmurov, A. S. Naumova, Y. A. Khoroshutina, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, *Mend. Commun.*, 2015, 25, 449-451 (DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.017).

## Применение Ag-катализируемой C-P-функционализации для получения порфиринов

Киселёв А. Н.,<sup>2</sup> Шаранов М. Ф.,<sup>2</sup> Сырбу С. А.,<sup>2</sup> Белецкая И. П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, г. Москва, 119991

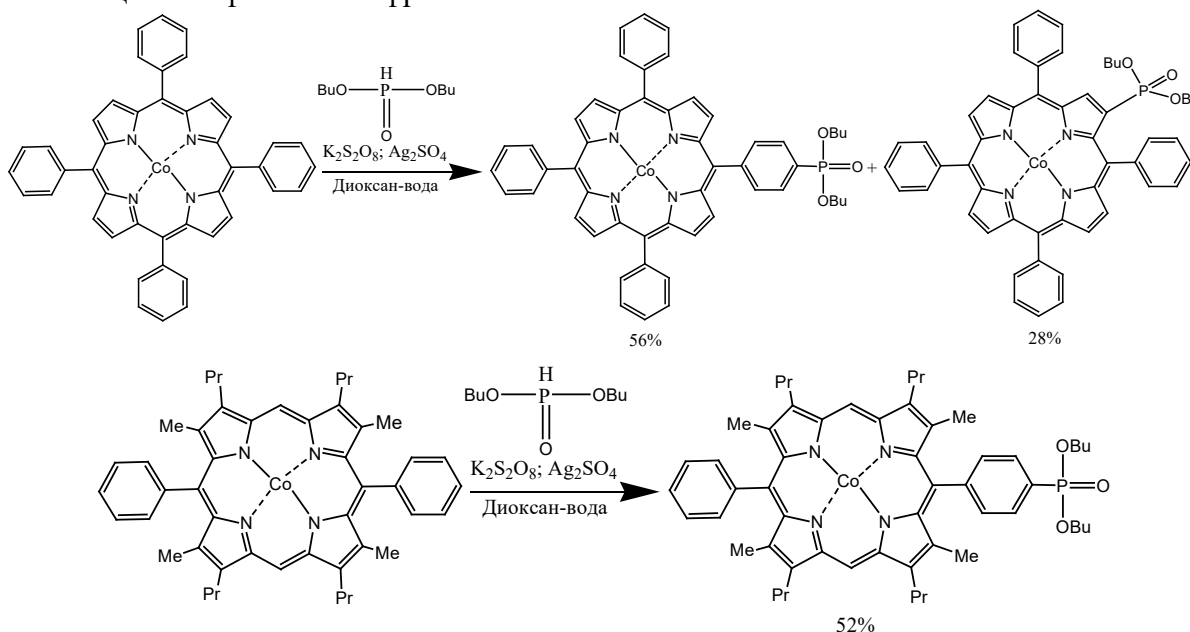
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, д. 7, г. Иваново, 153000  
e-mail: syrбу@isuct.ru

Образование связи углерод-фосфор в условиях катализа переходными металлами является важным методом получения соединений фосфора – фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов, фосфинов. Эти соединения находят широкое применение в органическом синтезе, проявляют высокую биологическую активность, используются в качестве лигандов в различных каталитических реакциях.

Мезо- и β-фосфорилпорфирины получают из галоген-замещённых порфиринов и диалкилфосфитов в присутствии комплексов переходных металлов.

Целью настоящей работы - введение в порфириновую молекулу остатка дибутилфосфоната с использованием метода C-P-функционализации. Для протекания данной реакции нет необходимости в получении галоген-замещённых порфиринов, что существенно упрощает синтетический путь.

Оптимизация условий синтеза позволила получить монозамещённые мезо- и β-фосфорилпорфирины из дифенилпорфирина и тетрафенилпорфирина с высокими выходами. В реакции с тетрафенилпорфирином наблюдалось образование двух продуктов присоединения - в фенильном кольце и в β-положении. В реакции с дифенилпорфирином образовывался только продукт замещения в фенильном фрагменте.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 16-13-10453)

## Разработка композитных материалов и приготовление тонкопленочных фотовольтаических устройств по технологии 2D струйной печати

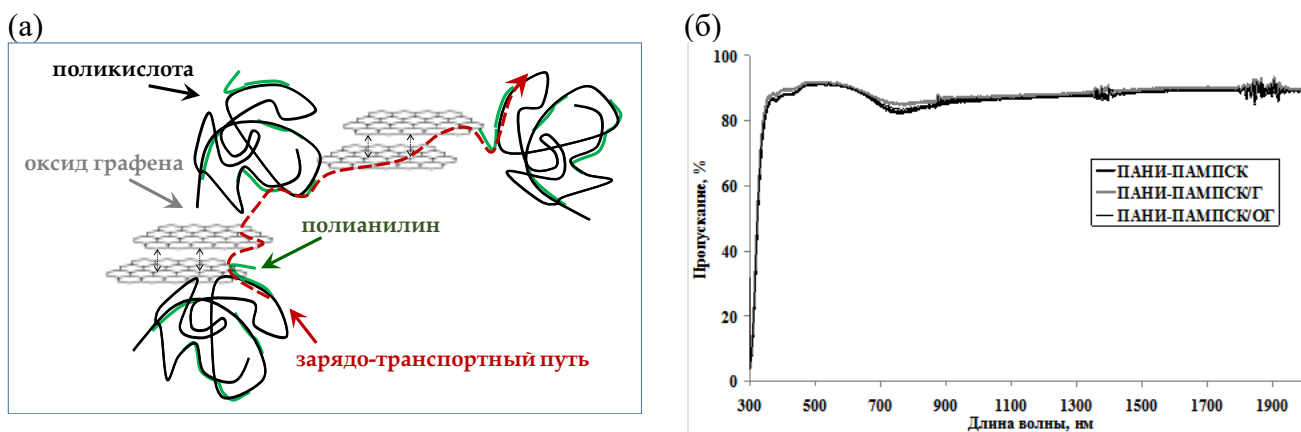
*Тамеев А.Р., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Ванников А.В.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект 31, к.4, г. Москва, 119071; эл. почта: [tameev@elchem.ac.ru](mailto:tameev@elchem.ac.ru)

Создание и исследование новых органических, полимерных и гибридных материалов, предназначенных для применения в тонкопленочных электронных устройствах, является актуальной проблемой современной органической электроники. Перспективные технологии приготовления тонкопленочных покрытий основаны на методах печати, которые дали название новому направлению разработок - печатная электроника. Для нанесения пленок из жидких растворов полимерных и гибридных композитов наиболее перспективен метод струйной печати. В рамках настоящего проекта ведутся работы по созданию новых электро- и фотоактивных полимерных композитов [1-4], исследованию их фотоэлектрических свойств [5] и приготовлению тонкопленочных фотовольтаических элементов методом печати.

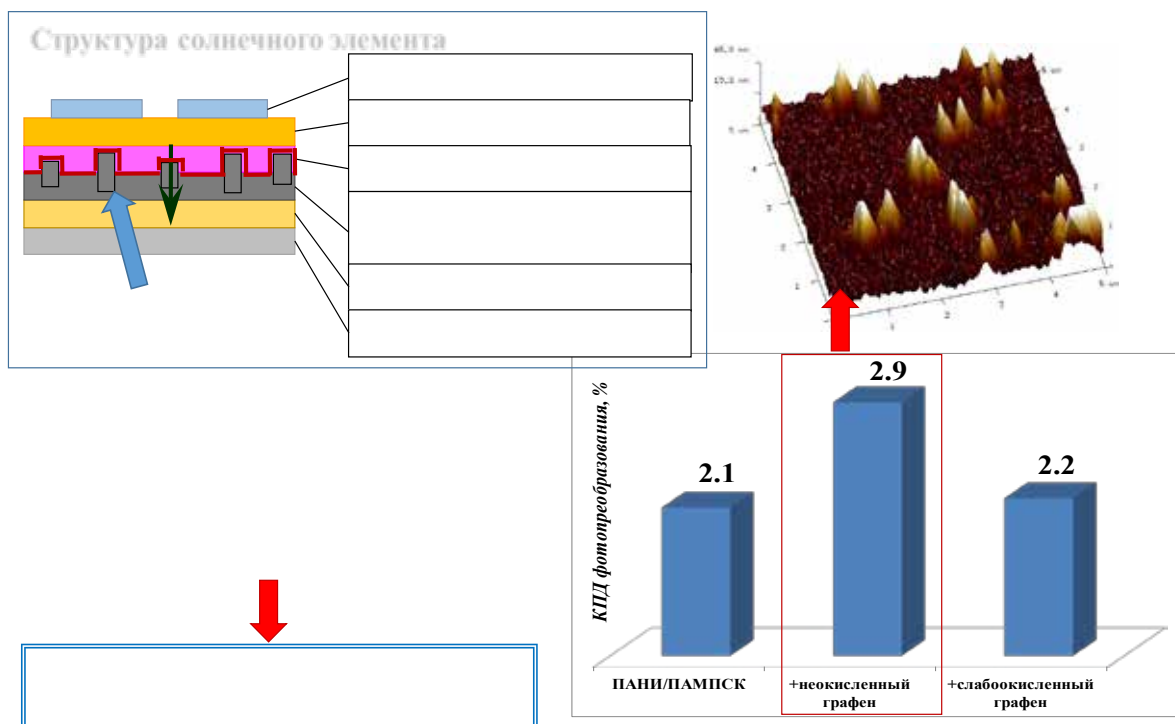
В ходе работ были созданы водорастворимые полимерные композиты на основе полианилина (ПАНИ), включающие графен с различной степенью окисления, а также плазмонные наночастицы золота и серебра различной формы. Комплексы ПАНИ с полимерными сульфокислотами (в частности, поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК)), которые являются стабильными водными дисперсиями и обладают высокой пленкообразующей способностью [1]. Методами электронной спектроскопии и микроскопии было установлено, что взаимодействия между компонентами смесей (ПАНИ, поликислота, графен) влияют на характер распределения графена в полимерной матрице, склонность графена к агрегации и размер агрегатов [2]. Это, в свою очередь, определяло возможность создания развитой сети зарядо-транспортных путей в пленке нанокompозита и, как следствие, электрические свойства нанокompозита (Рис.1(а)). При этом пропускание слоя нанокompозита остается неизменным (Рис.1(б)). Показано, что введение графена с низкой степенью окисления (1 масс.%) приводит к увеличению преобразования солнечной энергии в 1,5 раза. (Рис.2).

Основная направленность работы связана оптимизацией условия последовательного нанесения зарядо-транспортных и фотоактивного слоев [2,3] для получения фотовольтаических структур методом струйной печати (Рис.3).



**Рис. 1.** (а) Схематичное изображение формирования развитой сети зарядо-транспортных путей в слое нанокompозита ПАНИ с графеном. (б) Спектры пропускания тонких пленок (50 нм) комплекса ПАНИ-ПАМПСК и его нанокompозитов с графеном.





**Рис. 2.** Структура органического солнечного элемента и влияние слоя нанокompозита на КПД фотопреобразования.



**Рис. 3.** Струйная печать электроактивного слоя для солнечного элемента и получаемые слои композитов ПАНИ.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-00170.

Публикации по гранту

[1] O.L. Gribkova, O.D. Omelchenko, A.R. Tameev, D.A. Lypenko, A.A. Nekrasov, O.Yu. Posudievskii, V.G. Koshechko, A.V. Vannikov. High Energy Chemistry, 2016, 50, 134 (doi: 10.1134/S001814391602003X).

[2] O.D. Jakobson, O.L. Gribkova, A.R. Tameev, V.V. Kravchenko, A.V. Egorov, A.V. Vannikov. Synthetic Metals, 2016, 211, 89. (doi: 10.1016/j.synthmet.2015.11.018).

[3] S.N. Stepanenko, A.R. Tameev, M.G. Tedoradze, A.Yu. Chernyad'ev, A.V. Vannikov, A.Yu. Tsivadze. Protect. of Met. and Phys. Chem. Surfaces. 2016, 52, 232 (doi: 10.1134/S2070205116010226)

[4] S. Dayneko, P. Linkov, I. Martynov, A. Tameev, M. Tedoradze, P. Samokhvalov, I. Nabiev, A. Chistyakov. Physica-E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2016, 79, 206 (doi: 10.1016/j.physe.2016.01.007).

[5] V.V. Malov, A.R. Tameev, S.V. Novikov, M.V. Khenkin, A.G. Kazanskii, A.V. Vannikov. Semiconductors. 2016, 50, 482 (doi: 10.1134/S1063782616040151).

## Новые водорастворимые лекарственные формы производного 1,2,3-тиадиазола на основе сокристаллов и комплексов включения

*Силуков О.И., Числов М.В., Брусникина М.А., Чибунова Е.С., Суров А.О., Куранов Д.Ю., Волкова Т.В., Прошин А.Н., Терехова И.В.*

Институт химии растворов им. Н.Д. Зелинского РАН, ул. Академическая 1, г. Иваново, 153045;  
эл. почта: olegsilyukov@yandex.ru

Болезнь Альцгеймера является неуклонно прогрессирующим заболеванием, основу которого составляют атрофические процессы в головном мозге, приводящие к нарушению памяти и функций головного мозга. Сегодня невозможно полностью излечить болезнь Альцгеймера, современные методы терапии позволяют только замедлить развитие дегенеративных изменений в клетках коры головного мозга. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых более эффективных лекарственных препаратов для терапии этой формы деменции, безусловно, актуальны.

В настоящей работе предлагается получение и исследование свойств новых водорастворимых форм производных 1,2,4-тиадиазола посредством получения сокристаллов и комплексов включения с циклодекстринами. Предварительно проведенные исследования серии производных 1,2,4-тиадиазола показали, что большая часть этих соединений плохо растворима в буферных растворах, имитирующих внутренние среды организма (рН 1.2 и 7.4). Растворимость тиадиазолов может быть существенно повышена в результате образования комплексов включения с циклодекстринами – олигосахаридами природного происхождения, которые широко используются в фармацевтике в качестве солюбилизаторов и средств доставки лекарств. Комплексообразование тиадиазолов с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами было исследовано с привлечением методов калориметрии титрования, УФ-спектроскопии и  $^1\text{H}$  ЯМР. Обнаружено, что наиболее устойчивые комплексы включения состава 1:1 образуются с  $\beta$ -циклодекстрином и его замещенными, что ведет к заметному повышению растворимости тиадиазола в буферных растворах. Проанализировано влияние строения циклодекстринов и тиадиазолов на термодинамические параметры комплексообразования в растворе. На следующем этапе работы комплексы включения в твердом состоянии были получены методами механоактивации и лиофилизации и затем охарактеризованы с привлечением ДСК, РФА, термомикроскопии и ИК-спектроскопии. Растворение таблетированных форм комплексов было исследовано в буферных растворах с рН 1.2 и 6.8, имитирующих внутреннюю среду желудка и кишечника, соответственно. Продемонстрировано, что растворимость и скорость растворения тиадиазола, входящего в состав комплекса с  $\beta$ -циклодекстринами, существенно возрастают, причем процесс протекает быстрее в кислой среде. Полученные комплексы могут быть рекомендованы в качестве пероральных лекарственных форм для проведения дальнейших биологических испытаний по определению биодоступности.

Вторым подходом, используемым в фармацевтике для повышения растворимости лекарственных препаратов, является сокристаллизация. Нами была предпринята получения сокристаллов производных 1,2,4-тиадиазола с различными алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами. В результате проведенного скрининга выявлено, что наиболее перспективными являются сокристаллы 1-[5-(3-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ола с ванилиновой и галловой кислотами, причем последние из перечисленных могут находиться в двух полиморфных модификациях.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-10017.**

Публикации по гранту

[1] Surov A.O., Bui C.T., Volkova T.V., Proshin A.N., Perlovich G.L. PCCP, 2015, 17, 20889 (doi: 10.1039/c5cp03263f).

[2] Брусникина М.А., Числов М.В., Силуков О.И., Волкова Т.В., Прошин А.Н., Терехова И.В. Химия в интересах устойчивого развития, 2015, 23, 601 (doi: 10.15372/KhUR20150514).

[3] Surov A.O., Bui C.T., Volkova T.V., Proshin A.N., Perlovich G.L. J. Chem. Thermod. 2016. 96 (doi:10.1016/j.jct.2015.12.016).

[4] Суров А.О., Волкова Т.В., Перлович Г.Л. // гл. 7 в монографии «Химия растворов биологически активных соединений / Отв. ред. акад. А.Ю. Цивадзе. – АО «Ивановский издательский дом» (принята в печать)

## Термическое разложение амидоборанов металлов главных подгрупп

Тимошкин А.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Университетская наб. 7/9,  
Санкт-Петербург, 199034; эл. почта: a.y.timoshkin@spbu.ru

В докладе представлены результаты экспериментального исследования термической устойчивости и квантово-химических расчетов амминборана  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  и его производных, амидоборанов металлов главных подгрупп  $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  ( $n=1$ ,  $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $n=2$ ,  $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и комплексных амидоборанов  $\text{M}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)]_4$  и  $\text{M}[\text{Ga}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ .

Установлено, что процессы парообразования и термического разложения амминборана протекают в одном температурном интервале, доминирующий процесс определяется общим давлением в системе. Методом дроп-калориметрии при низком давлении впервые определена энтальпия сублимации амминборана.

Методами ДСК, температурно-зависимого РФА и твердофазного МАС ЯМР впервые показано, что при повышении температуры амидобораны тяжелых щелочных металлов претерпевают обратимую структурную перестройку до начала термического разложения с выделением водорода.

По результатам длительных тензиметрических измерений установлено, что амидобораны кальция и стронция в запаянной вакуумированной стеклянной системе термически неустойчивы и медленно разлагаются с выделением молекулярного водорода уже при комнатной температуре. Зависимость количества выделившегося водорода от времени имеет S-образный характер, что характерно для автокаталитических процессов.

На примере амидоборанов лития и кальция показано, что минимально необходимым и достаточным для моделирования процессов термического разложения амидоборанов щелочных и щелочноземельных металлов является тримерный кластер, а ключевым этапом является образование интермедиата со структурным фрагментом  $\text{M}_3\text{N}$ . Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Вычислительный центр СПбГУ».

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00151.

### Публикации по гранту

- [1] A. V. Butlak, Yu. V. Kondrat'ev, A. Yu. Timoshkin, Russ. J. Gen. Chem., 2014, 84, 2455 (doi: 10.1134/S1070363214120184).
- [2] A. V. Butlak, Yu. V. Kondrat'ev, A. S. Mazur, A. Yu. Timoshkin, Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85, 2505 (doi: 10.1134/S1070363215110018).
- [3] Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y., Thermochemica Acta, 2015, 622, 64 (10.1016/j.tca.2015.08.021).
- [4] Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. Z. Anorg. Allg. Chem., 2016, 642, 163. (doi: 10.1002/zaac.201500714).
- [5] Pomogaeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Phys. Chem. A, 2016, 120, 145 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b09924).
- [6] Pomogaeva A.V., Morokuma K., Timoshkin A.Y., J. Comp. Chem., 2016, 37, 1259 (doi: 10.1002/jcc.24316).

## Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов

*Толмачева В.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, г. Москва, 119991; эл. почта: nikatolm@mail.ru

В последние годы идет активный поиск наноразмерных сорбционных материалов и расширение областей их практического применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. К числу перспективных наноразмерных сорбентов относятся магнитные наночастицы оксидов железа, преимущественно  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и магнитные сорбенты на их основе, нашедшие применение в методе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ). Публикации в области МТФЭ [1], число которых увеличивается с каждым годом, указывают на то, что поиск новых магнитных сорбентов продолжается. Во многом этому способствует значительное упрощение процесса пробоподготовки за счет применения магнитной сепарации, практически неограниченная возможность изменения сорбционных свойств магнитных наночастиц оксидов железа путем модифицирования их поверхности, а также относительная простота и дешевизна получения магнитных сорбентов.

Среди полимерных магнитных сорбентов большой научный и практический интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью управлять процессом сорбции при помощи магнитного поля. В рамках настоящего проекта предложен новый способ получения магнитных ССПС, основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на ССПС. Схема синтеза магнитного сорбента приведена на рисунке.

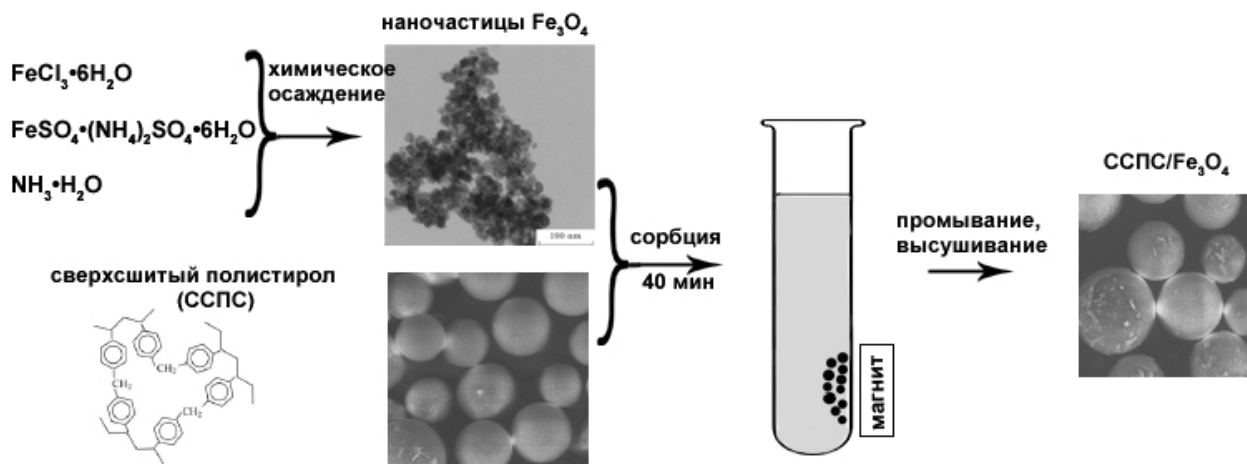


Схема синтеза магнитного сверхсшитого полистирола.

По предложенной схеме синтезированы четыре образца магнитных сорбентов ССПС/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с разным содержанием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и два образца, содержащие наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые  $\text{SiO}_2$ , и наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые поливинилпирролидоном. Выбраны условия синтеза сорбентов путем варьирования природы растворителя и содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Исследованы структурные, магнитные и сорбционные свойства магнитных сверхсшитых полистиролов. Выявлены и обсуждены особенности сорбционного поведения тетрациклинов и сульфаниламидов на наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и магнитных сорбентах на основе ССПС. Оценено влияние типа наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и их количества в матрице ССПС, pH и объема анализируемого раствора, концентрации и строения сорбатов на сорбцию.

Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств сверхсшитого полистирола и магнитного сверхсшитого полистирола по отношению к тетрациклам и сульфаниламидам. Показано, что магнитный сорбент на основе ССПС сохраняет сорбционные свойства по отношению к анализам и легко отделяется от раствора путем наложения магнитного поля.

Разработаны процедуры сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниамидов методом МТФЭ на магнитном ССПС из водных растворов и цельного молока. Разработаны и апробированы способы определения исследуемых соединений в водах и молоке методом обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии с амперометрическим детектированием после сорбционного концентрирования на магнитном ССПС [2, 3]. Предложены способы оценки суммарного содержания сульфаниамидов в молоке, основанные на их сорбционном выделении и концентрировании из цельного молока с помощью сверхсшитого полистирола и магнитного сверхсшитого полистирола и последующем спектрофотометрическом определении в ацетонитрильном элюате по реакции с п-диметиламинокоричным альдегидом. Методика применена для определения суммарного содержания сульфаниамидов в молоке на уровне максимально допустимых содержаний [4].

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00012.**

Публикации по гранту

[1] Толмачева В. В., Апяри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г., Журн. аналит. химии, 2016, 71, 339 (doi: 10.7868/S0044450216040071).

[2] Толмачева В. В., Апяри В. В., Ибрагимова Б. Н., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Журн. аналит. химии, 2015, 70, 1149 (doi: 10.7868/S004445021511016X).

[3] Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu A. Talanta, 2016, 152, 203 (doi: 10.1016/j.talanta.2016.02.010).

[4] Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Zolotov Yu.A., Food Chem., 2015, 188, 51 (doi: 10.1016/j.foodchem.2015.04.123).

## Комплексы редкоземельных металлов с амидинатными лигандами в катализе стереоспецифической полимеризации изопрена

*Толпыгин А.О., Трифонов А.А., Радькова Н.Ю., Радьков В.Ю., Линникова О.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Тропинина, 49, г. Нижний Новгород, 603137; эл. почта: toao2@yandex.ru

Полиизопрен является многотоннажным полимерным материалом и находит широкое применение для создания искусственных резин и композиций на их основе. К настоящему времени каталитические системы Циглера-Натта на основе галогенидов и карбоксилатов неодима, являющимися легкодоступными и недорогими, нашли применение в промышленности для получения изопреновых каучуков. Однако, их недостатком является широкое молекулярно-массовое распределение образующегося полимера и недостаточно высокая *цис*-1,4 тактичность (<98%). В этой связи, разработка каталитических систем, позволяющих проводить процесс полимеризации изопрена с высокой *цис*-1,4 селективностью, а также обеспечивающих высокую активность и степень контроля над молекулярно-массовым распределением полимера, является важной фундаментальной и прикладной задачей. Одним из возможных путей решения данной проблемы является рациональный подбор лигандного окружения атома редкоземельного металла в комплексе. Моноанионные полидентатные амидинатные лиганды ( $R_1N=C(R_2)NH(R_3)$ ), благодаря легкости модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования заместителей при атомах азота и углерода являются перспективным инструментом молекулярного дизайна металлокомплекса благодаря чему нашли широкое применение в координационной химии РЗЭ.

Нами был предложен ряд синтетических подходов, позволивших получать амидинатные лиганды 2-[ $Ph_2P=X$ ]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)=N(2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), отличающиеся как типом дополнительной донорной группы (X = O, S, NPh, N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)), способной координироваться на центральный атом металла в комплексе так и объемом заместителей при атоме азота (R = Me, *i*Pr) (схема 1).

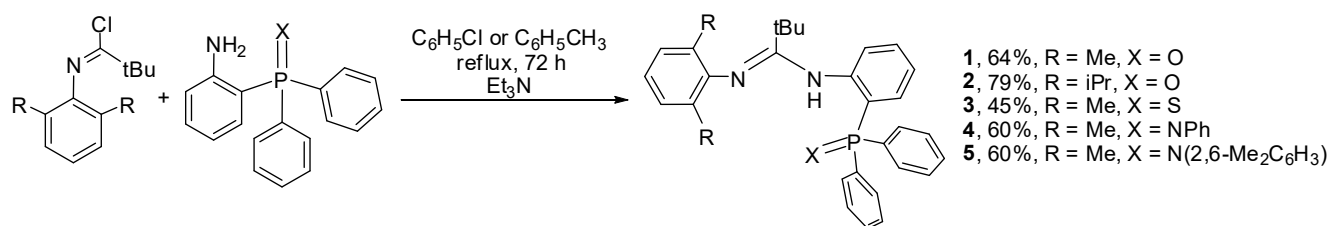
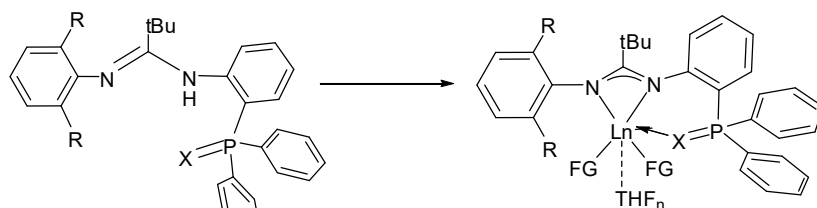


Схема 1

Полученные лигандные системы были успешно применены для синтеза бис(алкильных), бис(амидных) и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных металлов (схема 2). Строение комплексов **6-18** было установлено методами РСА, ЯМР и ИК спектроскопии. Методом ЯМР-спектроскопии изучена зависимость термической стабильности диалкильных комплексов **6-14** в растворе от типа донорной группы и стерического объема заместителей в амидинатных лигандах.

Было подробно исследовано влияние объема заместителей, дентатности, типа донорных группировок в амидинатных лигандах, величины ионных радиусов центральных атомов металла, а также “уходящей” группы в тройных каталитических системах типа ((LLnFG<sub>2</sub>)/(Al*i*Bu<sub>2</sub>H, Al*i*Bu<sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>; AlR<sub>3</sub>/Ln = 1:10, 1:1)/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]), где FG = -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, -N(TMS)<sub>2</sub>, -AlMe<sub>4</sub> на каталитическую активность, стереоселективность процесса полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полученного с их использованием полиизопрена.



+ Ln(FG)<sub>3</sub>(THF)<sub>y</sub>

FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y = 2  
N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y = 0  
AlMe<sub>4</sub>, y = 0

- 6, 50%, Ln = Y, R = Me, X = O, n = 1, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
7, 70%, Ln = Er, R = Me, X = O, n = 1, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
8, 75%, Ln = Lu, R = Me, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
9, 45%, Ln = Y, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
10, 62%, Ln = Er, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
11, 56%, Ln = Lu, R = iPr, X = O, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
12, 65%, Ln = Y, R = Me, X = NPh, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
13, 60%, Ln = Lu, R = Me, X = NPh, n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
14, 60%, Ln = Lu, R = Me, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), n = 0, FG = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
15, 60%, Ln = Y, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
16, 61%, Ln = Nd, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
17, 60%, Ln = La, R = Me, X = O, n = 0, FG = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
18, 55%, Ln = Nd, R = Me, X = O, n = 0, FG = AlMe<sub>4</sub>

## Схема 2

Установлено, что каталитические системы на основе бис(алкильных) комплексов **6-14** обладают высокой активностью в полимеризации изопрена и способны обеспечивать количественную конверсию до 10000 эквивалентов мономера за время до 2 часов. При этом, полученные образцы полиизопрена характеризуются высокими значениями молекулярных масс, низкими индексами полидисперсности и очень высоким (до 98.5%) содержанием *цис*-1,4 звеньев. Бис(амидные) производные **15-17** демонстрируют несколько меньшую в сравнении с бис(алкилами) **6-14** активность и *цис*-1,4 селективность, однако каталитические системы на их основе (**15-17**/Al*i*Bu<sub>2</sub>H/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])) позволяют получать полиизопрен с очень узкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.12$ ).

Более того, на примере бис(алкильных) комплексов **6-14** нами была продемонстрирована возможность изменения региоселективности процесса полимеризации изопрена на трехкомпонентных каталитических системах ((LLnR<sub>2</sub>)/AlR<sub>3</sub>/([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])) с *цис*-1,4 на *транс*-1,4 путем варьирования типов донорных группировок в амидинатном лиганде.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00742.

Публикации по гранту

- [1] Tolpygin A.O., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Aleksanyan D.V., Cui D., Trifonov A.A.. Dalton Trans, 2015, 44, 16465 (DOI: 10.1039/c5dt02570b)  
[2] Tolpygin A.O., Linnikova O.A., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.. RSC Adv., 2016, 6, 17913 (DOI: 10.1039/c5ra27960g)  
[3] Rad'kova N.Yu., Tolpygin A.O., Rad'kov V.Yu., Khamaletdinova N.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.. Dalton Trans, 2016, в печати.

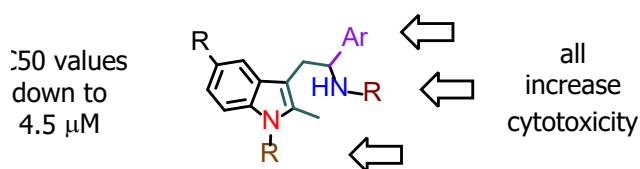
## Синтез разветвленных триптамина путем перегруппировки гидразонов циклопропилкетонов

*Трайнов К.П., Белый А.Ю., Саликов Р.Ф., Томилов Ю.В.*

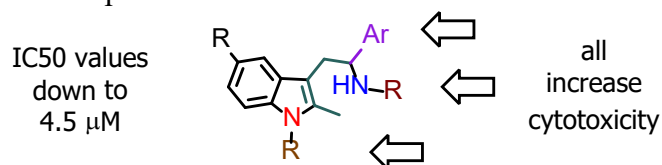
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: tom@ioc.ac.ru

Производные триптамина обладают широким спектром биологической активности. В настоящее время на основе данного фрагмента разработаны и разрабатываются препараты против мигрени, ожирения, а также опухолей различных типов. Однако применение многих аминов в фармацевтике ограничено их легкой деградацией в организме под действием таких ферментов как моноамин оксидаза. Известно, что разветвление цепи в аминах способствует замедлению метаболизма активного вещества, таким образом, продлевая действие препарата.

В рамках данного проекта мы применили разработанную нами ранее перегруппировку гидразонов циклопропилкетонов для синтеза разветвленных триптамина с использованием в качестве исходных циклопропилкетонов с заместителем во втором положении малого цикла. Использование в данной реакции 2-арилциклопропилэтанонов приводит к раскрытию малого цикла исключительно по наиболее замещенной связи с образованием  $\alpha$ -арилтриптамина в качестве основного продукта, а также небольшого количества замещенных тетрагидропиридазинов. При введении в реакцию 2-метилциклопропилэтанона, раскрытие малого цикла происходит преимущественно по наименее замещенной связи, что приводит к образованию смеси триптамина, содержащих метильную группу в  $\beta$ - и  $\alpha$ -положениях в соотношении  $\sim 3:1$ . Также было показано, что разработанный нами метод пригоден для синтез оптически чистых  $\alpha$ -арилрированных производных триптамина. Так, с использованием (R,R)-2-фенилциклопропилэтанона был получен (S)- $\alpha$ -фенилтриптамин (ee > 99%).



Полученные соединения, а также серия других замещенных триптамина, полученных в рамках данного проекта были испытаны на наличие противоопухолевой активности на клеточных линиях (SH-SY5Y, HepG2, Jurkat, HEK293). Было установлено, что введение арильного заместителя, бензильной группы как в по amino-группе, так и по индольному фрагменту повышает активность по сравнению с незамещенным триптамином.



**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01054.**

Публикации по гранту

[1] Salikov, R. F.; Belyy, A. Y.; Khusnutdinova, N. S.; Vakhitova, Y. V.; Tomilov, Y. V. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015, 25 (17), 3597–3600.





## Новые электронодонорные сопряженные полимеры для эффективных и стабильных органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом

Аккуратов А. В.,<sup>1</sup> Сусарова Д. К.,<sup>1</sup> Кузнецов И. Е.,<sup>1</sup> Климович И. В.,<sup>1</sup> Пруднов Ф. А.,<sup>1</sup>

Трошин П. А.<sup>2,1</sup>

1. Институт проблем химической физики РАН, пр-кт ак. Семенова 1, Черноголовка, Московск.обл., 142432. эл.почта: troshin2003@inbox.ru

2. Сколковский институт науки и технологии, ул. Нобеля 3, Москва, 143026.

Эффективности органических солнечных батарей на основе сопряженных полимеров достигают на сегодняшний день 8-10%. К сожалению, многие материалы, демонстрирующие высокие к.п.д. преобразования света в солнечных батареях, подвергаются быстрой фотохимической деградации. Напротив, некоторые менее эффективные материалы, такие как PCDTBT, показывают превосходную фотохимическую стабильность, обеспечивая впечатляющие сроки эксплуатации органических солнечных батарей, достигающие 7-15 лет.

В данном докладе будет представлен новый подход к созданию сопряженных полимеров, сочетающих улучшенные оптоэлектронные свойства (в сравнении с PCDTBT) с высокой фотохимической стабильностью. Ключевой идеей является использования звеньев DADAD (где D – электронодонорный блок, например, тиофен; А – акцепторный блок, например, бензотиадиазол или хиноксалин) для построения полимерной цепи.

Полученные материалы демонстрируют эффективности преобразования света около 7% в органических солнечных батареях в совокупности с хорошими эксплуатационными характеристиками. Оптимальная ширина запрещенной зоны (1,60-1,65 эВ) и низкие значения энергии ВЗМО (-5,5 эВ) полимеров позволяют рассчитывать на достижение более высоких эффективностей (до 13%) в однопереходных солнечных батареях.

Созданные полимерные материалы были успешно использованы для изготовления гибких органических солнечных батарей большой площади с использованием метода slot die coating, совместимого с производственными roll-to-roll технологиями. Высокая стабильность использованных полимеров позволила реализовать все стадии формирования слоев солнечных батарей на воздухе, что создает условия для их практического внедрения. Солнечные батареи, изготовленные с использованием slot die coating, показали эффективности преобразования света более 5-6%, что является многообещающим результатом. Ведутся дальнейшие исследования, направленные на повышение к.п.д. гибких солнечных батарей на основе разработанных нами материалов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01031.**

Публикации по гранту

[1] Klimovich I.V., Susarova D.K., Prudnov F.A., Inasaridze L.N., Mukhacheva O.A., Chernyak A.V., Troshin P.A., Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 2016, 155, 378 (doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.020)

[2] Zhang C., Mumyatov A., Langner S., Perea D.J., Kassar T., Min J., Ke L., Ameri T., Osvet A., Unruh T., Troshin P.A., Li N., Brabec C. J., Adv. Energ. Mater., 2016, 1601204 (doi: 10.1002/aenm.201601204).

[3] Kuznetsov I. E., Akkuratov A. V., Susarova D. K., Anokhin D. V., Moskvina Y. L., Klyuev M. V., Peregudov A. S. and Troshin P. A., Chem. Commun., 2015, 51, 7562 (doi: 10.1039/C5CC00678C)

[4] Kuznetsov I. E., Susarova D. K., Inasaridze L. N., Klyuev M. V., Troshin P. A., Mendeleev Commun., 2015, 25(4), 277 (doi: 10.1016/j.mencom.2015.07.016)

[5] Susarova D. K., Piven N. P., Akkuratov A. V., Frolova L. A., Polinskaya M. S., Ponomarenko S. A., Babenko S. D., Troshin P. A., Chem. Commun., 2015, 51, 2239 (doi: 10.1039/C4CC06197G)

[6] Frolova L. A., Dremova N. N., Troshin P. A., Chem. Commun., 2015, 51, 14917 (doi: 10.1039/C5CC05205J)

[7]. Burgués-Ceballos I., Hermerschmidt F., Akkuratov A. V., Susarova D. K., Troshin P. A., Choulis S. A., ChemSusChem, 2015, 8(24), 4209 (doi:10.1002/cssc.201501128)

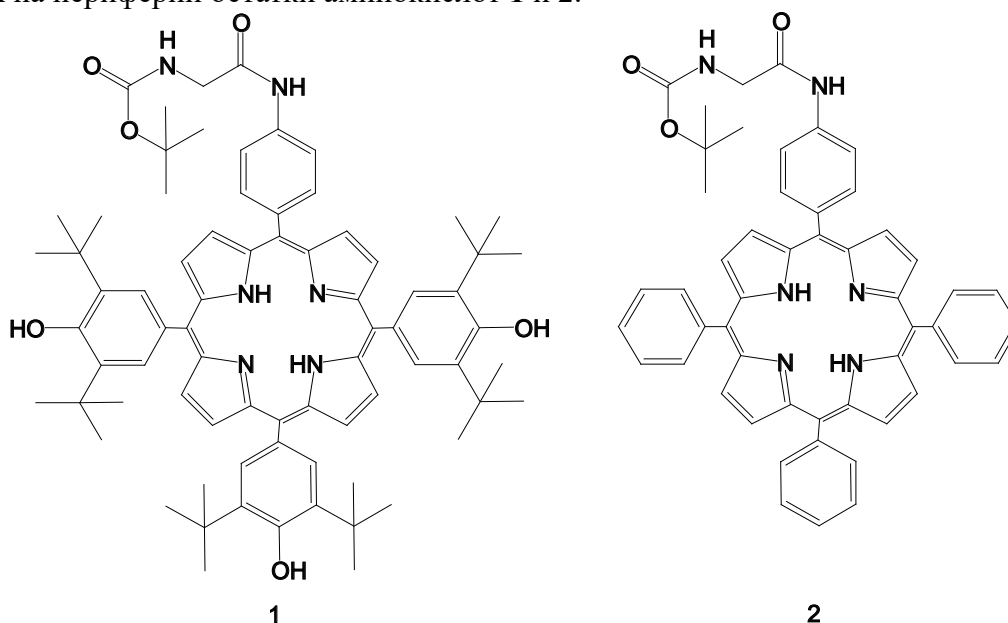
## Синтез и свойства конъюгатов порфиринов с аминокислотами

*Угаров В.С., Угарова Е.Н., Сахарова Т.В., Сырбу С.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметевский 7,  
г. Иваново, 153000; эл. почта: volandemort92@gmail.com

Особое внимание в последние десятилетия уделяется синтезу и свойствам порфиринов, модифицированных по периферии и центральному атому металла различными заместителями и группировками, которые в индивидуальности обладают биологически активными свойствами. К таким заместителям в первую очередь следует отнести остатки углеводов и аминокислот. К настоящему времени известно достаточно большое количество конъюгатов порфиринов с аминокислотами и углеводами. Это связано с расширением возможностей их практического применения в фотодинамической терапии (ФДТ) и флуоресцентной диагностике.

В настоящем исследовании разработаны эффективные методы синтеза и очистки порфиринов с активными группами на периферии макрокольца, а также предложены усовершенствованные способы модификации заместителей для получения новых несимметричных порфириновых систем, содержащих на периферии остатки аминокислот **1** и **2**.



Исследованы спектральные, фотофизические характеристики синтезированных конъюгатов порфиринов с аминокислотами.

Исследовано влияние порфирина **1** и эффективных антиоксидантов (Msh125 и ионола) на процесс пероксидного окисления липидов мозга крыс линии Wistar. Показано, что соединения являются слабыми ингибиторами пероксидного окисления биосубстратов. Также изучено влияние порфирина **1** на полимеризацию тубулина. Показано, что соединение не вызывает статистически значимого ингибирования полимеризации тубулина до 200  $\mu\text{M}$ , т.е. не обладает токсичностью.

Проведены спектральные и термодинамические исследования порфирина **2**. Показано, что порфирин **2** обладает более высоким квантовым выходом флуоресценции по сравнению с тетрафенилпорфином, а наличие якорных групп ( $\text{NHCOCH}_2\text{NHCOOC}_4\text{H}_9$ ) в порфириновых структурах, положительно сказывается на способности связываться и удерживаться белком сыворотки крови, что важно для создания систем адресной доставки потенциального маркера.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10453.

## Компьютерное моделирование нанокompозитов полимолочной кислоты, наполненных модифицированной целлюлозой

*Фалькович С.Г.<sup>1</sup>, Глова А.Д., Ларин С.В., Назарычев В.М., Толмачёв Д.А., Лукашёва Н.В., Меркурьева А.А., Меженская Д.А., Люлин С.В.*

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой проспект В.О. 31, г. Санкт-Петербург, 199004; <sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251; эл. почта: stas\_injor@mail.ru

Полимерные композиты широко применяются во многих областях промышленности. В последнее время всё больший интерес исследователей привлекают нанокompозиты, поскольку добавление 1-3 wt% наноразмерных частиц наполнителя может приводить к существенному улучшению эксплуатационных характеристик материалов. Особое внимание среди нанокompозитных материалов уделяется созданию «зелёных» бионанокompозитов на основе биоразлагаемых компонентов, получаемых из биологического сырья. Такие материалы широко используются при создании экологических упаковок, в биомедицинской и других областях промышленности. Одним из наиболее дешёвых полимеров, используемых для создания бионанокompозитов, является полимолочная кислота (или полилактид, ПЛА), часто армированный микро- или нановолокнами целлюлозы. Низкая токсичность ПЛА наряду с экологической безопасностью получения и использования делают его идеальным материалом для производства упаковки пищевых продуктов и других товаров народного потребления. При всей своей привлекательности, идея армирования ПЛА наноцеллюлозой сталкивается с затруднением: ПЛА является гидрофобным полимером, а целлюлоза – гидрофильным, что приводит к слипанию наночастиц целлюлозы и нивелированию армирующего эффекта. Для увеличения диспергируемости наноцеллюлозы в ПЛА используют химическую модификацию поверхности наноцеллюлозы, одним из перспективных подходов является прививка к поверхности наноцеллюлозы олигомеров молочной кислоты (ОЛА).

При прививке ОЛА к поверхности целлюлозы образуется полимерная щётка. Структурная организация щётки ОЛА на наномасштабе может влиять на свойства нанокompозитного материала, а знание этой структуры может помочь при разработке стратегий улучшения свойств нанокompозитов на основе ПЛА. Однако структура молекулярной щётки недоступна для прямого экспериментального изучения из-за малости своих размеров. Изучить структуру щётки из привитых к наноцеллюлозе молекул ОЛА и то, как эта щётка взаимодействует с ПЛА, можно с помощью компьютерного моделирования. Данная работа посвящена атомистическому компьютерному моделированию методом молекулярной динамики нанокompозитов ПЛА, наполненных кристаллической целлюлозой с различной степенью плотностью прививки ОЛА.

Моделирование проведено в широком диапазоне плотностей прививки ОЛА к поверхности целлюлозы. Показано, что по мере увеличения плотности происходит всё большее вытеснение ПЛА от поверхности целлюлозы. Полностью целлюлоза вытесняется при значениях плотности прививки, равном 50% (т.е. когда к половине первичных гидроксильных групп целлюлозы привиты цепочки ОЛА), что согласуется с экспериментальными данными.

Было показано, что привитые молекулы ОЛА имеют тенденцию находиться вблизи поверхности целлюлозы либо, при увеличении плотности прививки, в вытянутом состоянии, т.е. возникает фазовое расслоение. Анализ МД-траекторий показал, что данный феномен не связан с образованием водородных связей между концами ОЛА и целлюлозой, а связан с диполь-дипольным взаимодействием между карбонильными группами в основной цепи ОЛА.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10485.

## Ионный транспорт в протон-проводящих оксидах на основе скандата лантана

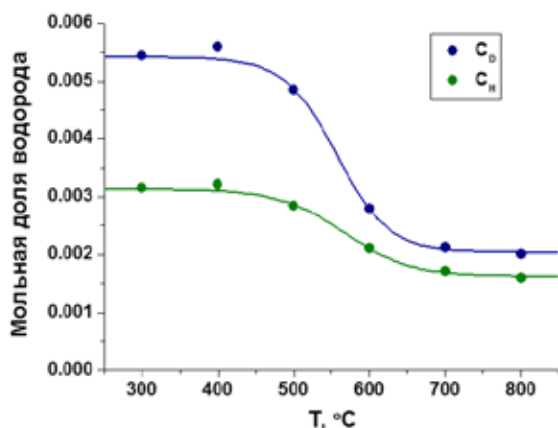
*Фарленков А.С., Ананьев М.В., Антонова Е.П., Еремин В.А., Кузьмин А.В., Поротникова Н.М.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая 20, г. Екатеринбург, 620137; эл. почта: a.farlenkov@yandex.ru

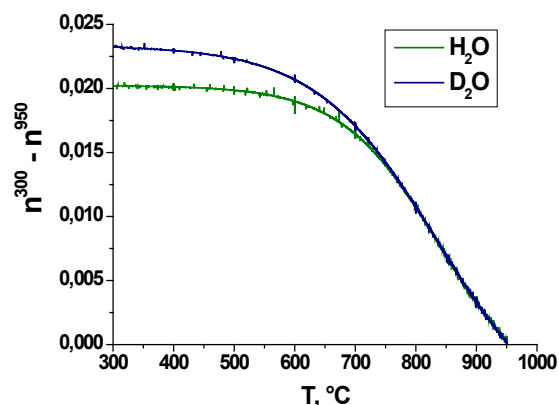
Одним из важнейших и перспективных направлений развития водородной энергетики и энергосбережения является разработка различного рода электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы, электролизеры, газовые сенсоры, риформеры, насосы и др.). В качестве функциональных материалов для таких устройств могут выступать протон-проводящие электролиты, которые при контакте с водородсодержащей газовой фазой растворяют в себе водород (и/или воду). В результате, в таких соединениях появляется протонная проводимость. Использование протонных электролитов позволит снизить рабочие температуры электрохимических устройств, что повысит их энергоэффективность.

Наиболее популярным классом протон-проводящих электролитов являются акцепторно-допированные оксиды со структурой перовскита. Объектом исследования были выбраны протон-проводящие оксидные материалы на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ . Согласно литературным данным, до сих пор нет устоявшейся точки зрения о природе водорода, интеркалированного в оксид, механизмах его переноса в оксидных материалах в различных газовых атмосферах.

Наиболее прямыми методами для исследования процессов массопереноса являются методы с использованием стабильных изотопов. В данной работе был использован метод изотопного обмена кислорода и водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы для исследования кинетики межфазного обмена кислорода и водорода. По полученным данным рассчитаны коэффициенты диффузии и обмена кислорода, обнаружены изотопные термодинамические эффекты растворимости водорода [1], Рис. 1. Предложен новый статистический критерий, который позволил выделить неоднородности поверхности оксида, вызванные не только его естественной шероховатостью, но и наличием различных изотопов водорода с различными энергиями связи на поверхности [2].



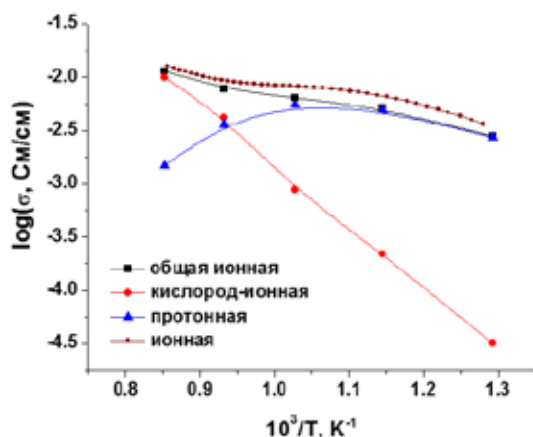
**Рис. 1.** Зависимость мольной доли растворенного водорода от температуры для оксида  $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{2.98}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0.002$  атм



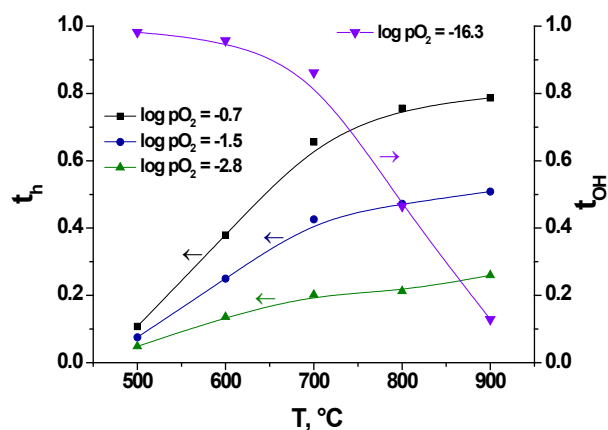
**Рис. 2.** Зависимость концентрации растворенных протонных дефектов от температуры для оксида  $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{2.98}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.240$  атм,  $p_{\text{O}_2} = 0.180$  атм

Сочетание методов изотопного обмена кислорода и водорода с анализом газовой фазы с методом высокотемпературного термогравиметрического анализа [3] позволило получить наиболее

полную информацию о процессах массопереноса в широком диапазоне температур, парциальных давлений водорода и кислорода, обнаружить изотопный эффект растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , Рис. 2. Данные, полученные методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы, в сочетании с методом импедансной спектроскопии, позволили разделить вклады кислород-ионной и протонной составляющей в общую проводимость оксида [4], Рис. 3. Показано, что числа переноса протонов в восстановительных атмосферах ( $p\text{O}_2 = 10^{-15}$  атм,  $p\text{H}_2\text{O} = 0.031$  атм) для температурного интервала 500–600 °С близки к единице, а вклад дырочной проводимости, при температуре 500 °С в окислительных атмосферах, составляет не более 10 %, Рис. 4.



**Рис. 3.** Зависимость ионной, кислород-ионной и протонной проводимости от температуры для оксида  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{2.955}$



**Рис. 4.** Зависимость чисел переноса протонов и дырок от температуры для оксида  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{2.955}$

Полученные результаты могут быть использованы для разработки путей оптимизации состава и структуры протон-проводящих оксидов для электрохимических приложений возобновляемой и водородной энергетики, а использование изотопных эффектов растворимости может найти свое применение в ядерной промышленности для разработки датчиков на изотопы водорода.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

## Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-00053

Публикации по гранту

[1] Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Porotnikova N.M., Tropin E.S., Kurumchin E.Kh., The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Norway, Oslo, September 18-23, 2016, 38.

[2] Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh., Physical Chemistry and Chemical Physics, 2016, 18, 9102 (doi: 10.1039/C5CP05984D).

[3] Farlenkov A.S., Ananyev M.V., Putilov L.P., Kuzmin A.V., Tsidilkovski V.I., The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Norway, Oslo, September 18-23, 2016, 190.

[4] Фарленков А.С., Ананьев М.В., Антонова Е.П., Еремин В.А., Строева А.Ю., Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова, Россия, Екатеринбург, 27-29 апреля, 2016, 327.

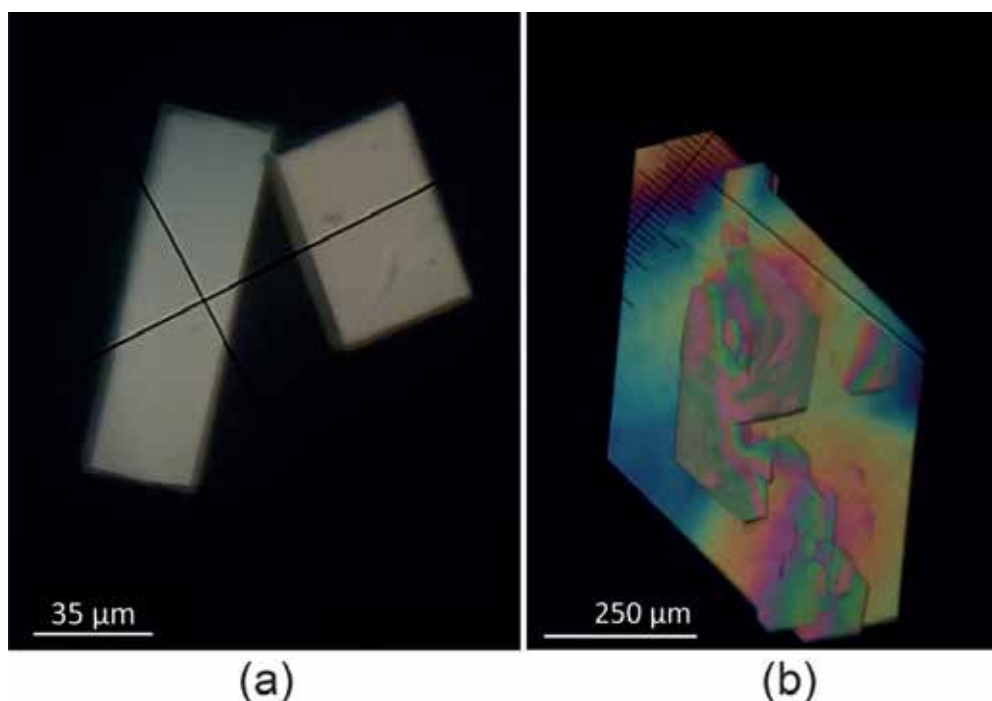
## Полиморфные модификации толазамида в условиях высоких давлений. Дифракционные эксперименты и квантово-химические расчеты как ключ к разгадке необычного поведения

*Федоров А.Ю., Рычков Д.А., Лосев Е.А., Захаров Б.А., Болдырева Е.В.*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, 630128; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск, 630090; эл. почта: alexfed97@yandex.ru

Полиморфизм органических соединений представляет большой интерес для химии твердого тела и фармацевтической индустрии, поскольку свойства разных полиморфных модификаций одного вещества могут различаться. Поиск новых кристаллических структур с целью оптимизации характеристик имеющихся форм является актуальным направлением современной кристаллохимии. Мощным инструментом для образования новых полиморфных модификаций служит гидростатическое сжатие, причем направление изменений фазового состава той или иной системы всецело зависит от условий проведения эксперимента: выбора гидростатической среды, скорости изменения давления, присутствия затравок иных форм и других факторов.

В данной работе изучалось влияние повышения давления на две полиморфные модификации толазамида – препарата для лечения диабета – в разных гидростатических средах: в эквимольной смеси пентана и изопентана, в которой исследуемое вещество не растворяется, и в насыщенном растворе толазамида в метаноле, в котором возможна перекристаллизация вещества. Эксперименты, связанные со сжатием структур, проводились в ячейках высокого давления с диапазоном изменения давления от 0 до 7 ГПа. Дифракционные эксперименты в различных средах сопровождались DFT расчетами оптимизированных структур и энергий для обеих форм толазамида в широком интервале давлений.

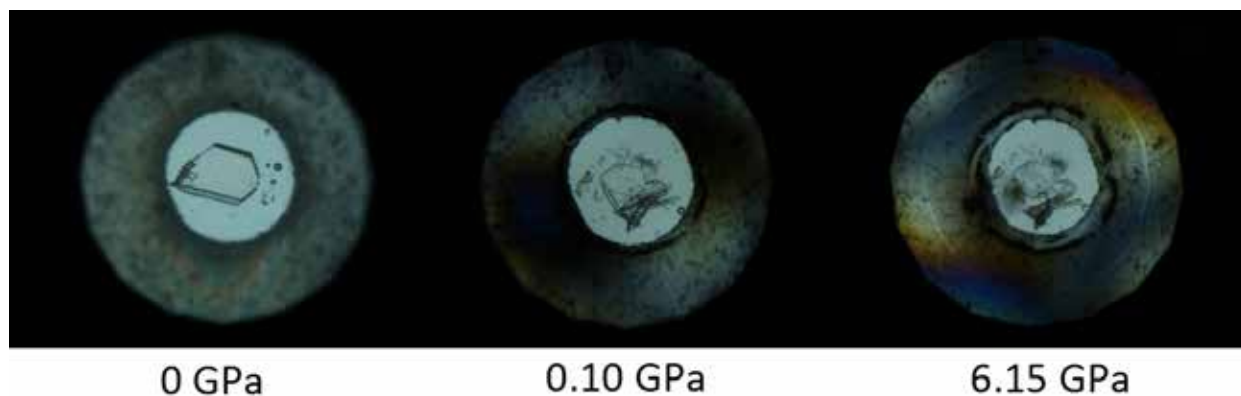


**Рис. 1.** Кристаллы толазамида: а) Форма I; б) Форма II. Фото к.х.н. С.Г. Архипова [1]

При стандартных условиях полиморфные модификации толазамида – Форма I и Форма II – имеют различия в плотностях, позволяющие рассчитывать на переход из Формы II в Форму I с ростом давления. Однако при сжатии обеих полиморфных модификаций в смеси пентана и изопентана фазовых переходов не наблюдалось.

Последний факт позволил сравнить влияние повышения давления на межмолекулярные взаимодействия в кристаллических структурах двух форм толазамида, а также сжимаемость и анизотропию сжатия этих структур. Водородные связи в Форме I не претерпели значительных изменений с повышением давления до 6 ГПа, в то время как длины водородных связей в Форме II уменьшились пропорционально объему. Экспериментальные зависимости объемов двух форм от давления были описаны уравнениями состояния и показали практически одинаковую сжимаемость полиморфных модификаций. Несмотря на этот факт, анизотропия сжатия двух структур была разной, что обусловлено значительно различающейся упаковкой молекул в разных формах.

DFT расчеты кристаллических структур толазамида показали, что во всем рассматриваемом в данной работе диапазоне давлений (от 0 до 20 ГПа) Форма I остается более термодинамически стабильной. Этот факт объясняет, в частности, отсутствие превращения Формы I в Форму II. Обратный переход, по всей видимости, затруднен по кинетическим причинам, связанным с изменением конформации молекулы, разрывом и образованием водородных связей и энергией образования зародыша новой фазы. Чтобы проверить это предположение, было исследовано поведение полиморфных модификаций толазамида под давлением в среде, в которой возможно растворение кристаллов и перекристаллизация (такой средой являлся насыщенный раствор толазамида в метаноле). При 0,10 ГПа произошла частичная перекристаллизация Формы II с образованием кристаллов Формы I. При дальнейшем повышении давления в системе до 6,15 ГПа ее фазовый состав практически не менялся, то есть перекристаллизация одной формы в другую остановилась на ранней стадии, что может быть связано с понижением растворимости толазамида в метаноле при повышении давления. Несмотря на неполноту превращения, можно заключить, что в среде, в которой полиморфный переход облегчен за счет растворения и перекристаллизации, Форма II переходит в термодинамически более стабильную Форму I. Таким образом, система толазамида – это яркий пример кинетического контроля реакций с участием твердых веществ.



**Рис. 2.** Кристаллы Формы II толазамида в ячейке высоких давлений в насыщенном растворе толазамида в метаноле

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00834.

Публикации по гранту

[1] Boldyreva E.V., Arkhipov S.G., Drebuschak T.N., Drebuschak V. N., Losev E.A., Matvienko A.A., Minkov V.S., Rychkov D.A., Seryotkin Y.V., Stare J., Zakharov B.A, Chemistry - A European Journal, 2015, 21 (43), 15395 (DOI: 10.1002/chem.201501541).



## Релятивистские расчеты магнитно-резонансных параметров в структурных исследованиях органических и элементоорганических соединений

*Кривдин Л.Б., Федоров С.В., Русаков Ю.Ю., Русакова И.Л., Самульцев Д.О.*

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского 1,  
г. Иркутск, 6640334; эл. почта: krivdin\_office@irioc.irk.ru

В ходе выполнения проекта РНФ 14-13-00215 в 2014-2016 гг. проведены масштабные структурные исследования синтезируемых в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН новых целевых азот-, фосфор-, кремний-, и селено- и теллуруорганических соединений путем квантово-химических расчетов высокого уровня химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$  в сравнении с экспериментом [1-10]. Проведен анализ факторов, определяющих точность квантово-химического расчета обсуждаемых магнитно-резонансных параметров (уровень теории и качество базисного набора, влияние среды, колебательные поправки, релятивистские эффекты), с уделением особого внимания релятивистским эффектам. На основе полученных результатов предложены эффективные расчетные схемы в рамках однокомпонентной теории возмущения второго порядка с релятивистскими поправками и, с другой стороны, в рамках формализма полного четырехкомпонентного релятивистского уравнения Дирака на уровне теории функционала электронной плотности и приближения случайной фазы, позволившие проводить расчеты химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия с учетом релятивистских эффектов с рекордно высокой точностью (до 1% в относительном выражении).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00215.

Публикации по гранту

- [1] Rusakova I.L., Rusakov Yu.Yu., Krivdin L.B., *Magn. Reson. Chem.*, 2014, 52, 500 (doi 10.1002/mrc.4112).
- [2] Fedorov S.V., Rusakov Yu.Yu., Krivdin L.B., *Magn. Reson. Chem.*, 2014, 52, 699 (doi 10.1002/mrc.4122).
- [3] Krivdin L.B., Rusakov Yu.Yu. Structural and Stereochemical Applications of Computational NMR Using  $^{29}\text{Si}$ -1H and  $^{77}\text{Se}$ -1H Indirect Spin-Spin Coupling Constants. In: "Encyclopedia of Magnetic Resonance", Ed. Robin K. Harris and Roderick Wasylishen. - The Atrium: John Wiley and Sons, Ltd., 2014, 3, 87 (doi: 10.1002/9780470034590.emrstm1361).
- [4] Rusakov Yu.Yu., Krivdin L.B., *J. Comput. Chem.*, 2015, 36, 1756 (doi: 10.1002/jcc.23993).
- [5] Fedorov S.V., Rusakov Yu.Yu., Krivdin L.B., *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 5778 (doi: 10.1021/acs.jpca.5b02337).
- [6] Федоров С.В., Русаков Ю.Ю., Кривдин Л.Б., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 64, 551 (issn: 0002-3353).
- [7] Русакова И.Л., Русаков Ю.Ю., Кривдин Л.Б., *Успехи химии*, 2016, 85, 356 (doi: 10.1070/RCR4561).
- [8] Rusakova I.L., Rusakov Yu.Yu., Krivdin L.B., *J. Comput. Chem.*, 2016, 37, 1367 (doi: 10.1002/jcc.24345).
- [9] Rusakov Yu.Yu., Rusakova I.L., Krivdin L.B., *Int. J. Quant. Chem.*, 2016, 116, 1404 (doi: 10.1002/qua.25196).
- [10] Самульцев Д.О., Русаков Ю.Ю., Кривдин Л.Б., *ЖОрХ*, 2016, 52, 1210 (doi: 10.1134/S1070428016080182).

## Избирательное сольволитическое расщепление гликозидных связей трифторуксусной кислотой для установления строения полисахаридов и получения углеводных компонентов конъюгатных вакцин

Филатов А.В.<sup>1</sup>, Шашков А.С.<sup>1</sup>, Чижов О.С.<sup>1</sup>, Перепелов А.В.<sup>1</sup>, Книрель Ю.А.<sup>1</sup>, Львов В.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: [filatov\\_andrey@mail.ru](mailto:filatov_andrey@mail.ru)

<sup>2</sup>ООО «Гритвак», Каширское шоссе 24, кор. 2, г. Москва, 115478

Избирательное расщепление гликозидных связей является удобным подходом для структурного анализа сложных полисахаридов и получения компонентов гликоконъюгатных вакцин. По сравнению с частичным гидролизом сольволиз безводными реагентами обладает более высокой селективностью и не затрагивает амидные связи, что делает его пригодным для выделения N-ацилированных аminosахаров и амидов уроновых кислот в виде мономеров или компонентов олигосахаридов. В последние десятилетия для сольволитического расщепления бактериальных полисахаридов применялись два реагента: безводный фтористый водород и трифторметансульфоновая кислота. Однако эти реагенты имеют недостатки, такие как сложность работы с HF, высокая стоимость CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H и высокая токсичность обоих веществ. Мы предложили для избирательного расщепления гликозидных связей сольволитический реагент, лишенный этих недостатков, - безводную трифторуксусную кислоту. Этот реагент успешно использован для выделения олигосахаридных фрагментов в структурных исследованиях O-полисахаридов (O-антигенов) кишечной палочки (*Escherichia coli*) и энтеробактера (*Enterobacter cloacae*), а также для получения углеводных компонентов конъюгатных вакцин против шигеллеза, вызываемого шигеллами Флекснера (*Shigella flexneri*).

Для структурного исследования O-полисахаридов четырех штаммов кишечной палочки и трех штаммов энтеробактера их образцы обрабатывали CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H при 40°C или 50°C. Кислоту удаляли током воздуха, остаток обрабатывали водой и продукты фракционировали с помощью гель-хроматографии. Строение продуктов определяли методами 1D и 2D спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и масс-спектрометрии отрицательных ионов высокого разрешения с ионизацией электрораспылением. Полученные данные позволили установить или подтвердить структуры соответствующих O-полисахаридов.

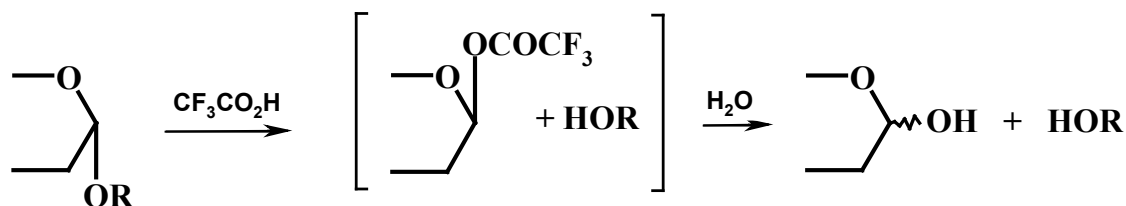


Схема 1. Расщепление гликозидной связи через образование гликозилтрифторацетата

Найдено, что гликозидные связи б-дезоксид-α-гексопираноз, присутствующих во всех изученных O-полисахаридах, неустойчивы по отношению к CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. В результате из O-полисахаридов, содержащих L-рамнозу или L-фукозу в основной цепи, получены с выходами 20-28% олигосахариды (от дисахаридов до пентасахаридов) с б-дезоксигексозой на восстанавливаемом конце. Примечательно, что β-рамнопиранозидные связи при этом не затрагивались. Из разветвленного O-полисахарида *E. coli* O68 с L-рамнозой в боковой цепи образовался модифицированный полисахарид, лишенный этого моносахаридного остатка. В O-полисахаридах, содержащих остатки 2-ацетидамо-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы или β-D-галактопиранозы в основной цепи, кроме связей б-дезоксид-α-гексопираноз, расщеплялись также гликозидные связи этих аminosахаров.



Сольволиз  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  О-полисахаридов четырех шигелл Флекснера, являющихся наиболее широко распространенными возбудителями шигеллеза, проводился при  $40^\circ\text{C}$ . При этом избирательно расщеплялась гликозидная связь одного из остатков  $\alpha\text{-L}$ -рамнопиранозы в О-серотипах Y, 2a и 3a или остатка 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\beta\text{-D}$ -галактопиранозы в О-серотипе 6. Получены димеры и тримеры тетрасахаридных или пентасахаридных повторяющихся звеньев О-полисахаридов О-серотипов Y, 2a и 6 или тримеры и высшие олигомеры из О-серотипа 3a, оказавшегося более устойчивым к расщеплению вследствие О-ацетилирования одного из остатков рамнозы. Очевидно, что при необходимости олигосахариды большей длины могут быть получены из всех О-серотипов шигелл Флекснера при проведении сольволиза в более мягких условиях, например при  $20^\circ\text{C}$  или  $30^\circ\text{C}$ . Важно, что сольволиз в течение короткого времени (1-2 часов) не затрагивает О-ацетильные группы, с которыми связаны специфические эпитопы О-антигенов.

Полученные данные показали, что  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  является высокоселективным реагентом для сольволитического расщепления гликозидных связей, который применим для получения как олигосахаридных фрагментов в структурных исследованиях полисахаридов, так и олигомеров повторяющихся звеньев, пригодных для конструирования гликоконъюгатных вакцин. Наименее устойчивыми к этому реагенту являются гликозидные связи 6-дезоксид- $\alpha$ -гексопираноз и 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\beta$ -гексопираноз, в то время как связи гексопираноз, 2-ацетиамидо-2-дезоксид- и 2-ацетиамидо-2,6-дидезоксид- $\alpha$ -гексопираноз и гексуроновых кислот стабильны при температурах  $50^\circ\text{C}$  и ниже. Реакция является чувствительной к соседним моносахаридам и неуглеводным заместителям, и направление реакции может зависеть от химического окружения.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  является значительно более мягким реагентом, чем HF и  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , которые расщепляют также  $\alpha$ - и  $\beta$ -гексопиранозидные и 2-ацетиамидо-2,6-дидезоксид- $\alpha$ -гексопиранозидные связи, а в некоторых случаях также связи гексуроновых кислот и 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -гексопираноз даже при более низких температурах. Дальнейшее исследование позволит лучше понять тонкие закономерности сольволиза  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  и выяснить, возможно ли путем повышения температуры сольволиза осуществлять селективное расщепление полисахаридов по другим, менее лабильным гликозидным связям.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-14-01042.

Публикации по гранту

- [1] L'vov V.L., Filatov A.V., Perepelov A.V., Shpirt A.M., Shashkov A.S., Chizhov A.O., Knirel Y.A., Mendeleev Commun., 2016, 26, 279 (doi: 10.2016/j.mencom.2016.07.003).
- [2] Senchenkova S.N., Guo X., Filatov A.V., Perepelov A.V., Liu B., Shashkov A.S., Knirel Y.A., Carbohydr. Res., 2016, 432, 87 (doi: 10.1016/j.carres.2016.07.011).
- [3] Perepelov A.V., Guo X., Filatov A.V., Liu B., Knirel Y.A., Carbohydr. Res., 2015, 416, 32 (doi: 10.1016/j.carres.2015.08.008).

## Синтез алкилпиридинов на микро-, микро/мезо- и мезопористых алюмосиликатах

*Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Талипова Р.Р., Кутепов Б.И.*

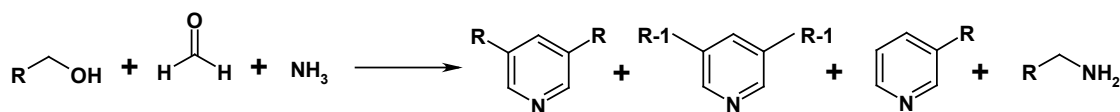
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,  
450075, г. Уфа, просп. Октября 141 эл. почта: FNA1690@gmail.com

Алкилпиридины - сырье для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, ингибиторов коррозии металлов, ускорителей вулканизации каучука. Большинство известных способов получения пиридинов основаны на циклоконденсации карбонильных соединений с аммиаком, катализируемой аморфными и кристаллическими алюмосиликатами, промотированными Ni, Cr, Cd, Zn, Th. Традиционные катализаторы недостаточно эффективны из-за низкой селективности образования целевых продуктов и быстрой дезактивации в ходе реакции.

В связи с этим, поиск и разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов и на их основе способов синтеза пиридина и алкилпиридинов являются актуальными задачами.

В ходе выполнения проекта исследована реакция алифатических спиртов  $C_1-C_7$  с  $CH_2O$  и  $NH_3$  под действием новых каталитических систем на основе модифицированных кристаллических и аморфных алюмосиликатов с активными центрами различной природы (кислотные, основные и окислительно-восстановительные) [1].

Установлено, что основными продуктами реакции спиртов  $n-C_2-C_4$  с  $CH_2O$  и  $NH_3$  на изученных катализаторах являются пиридин и алкилпиридины, а при использовании спиртов с более длинной цепью образуются смесь алкиламинов и алкилпиридинов.



На примере реакции этанола с формальдегидом и аммиаком изучено влияние на активность и селективность катализаторов различных факторов: структурного типа цеолитов (FAU, MOR, BEA, OFF, MFI, MTW); характеристик пористости- микро-, микро/мезо/макро-, мезопоры; природы, концентрации и силы активных центров; условий проведения реакции (мольное соотношение  $EtOH:CH_2O:NH_3 = 1,0: 0,8-1,1: 1,5-5,0$ , температура  $200-400^\circ C$ , объемная скорость подачи реагентов  $2-7 \text{ ч}^{-1}$ ). Показано, что наиболее активны в реакции катализаторы с кислотными центрами, а среди кислотных катализаторов – имеющие микро/мезо/макропористую структуру (цеолит H-Y-mmm) или мезопоры (аморфный алюмосиликат ASM). В составе пиридинов, образующихся на указанных катализаторах, преобладает 3-метилпиридин. Селективность образования пиколинов, в зависимости от условий реакции, составляет 40-60%.

Разработаны эффективные способы синтеза 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридинов с селективностью до 90% под действием мезопористого алюмосиликата ASM.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-43-02010.**

Публикации по гранту

[1] Grigor'eva N.G., Filippova N.A., Agliullin M.R., Kutepov B.I. and Narender N., J.Chem Res., 2016, в печати

## Синтез 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов

*Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Гатаулин А.Р., Ишбульдин Д.Ф., Кутенов Б.И.*

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,  
450075, г. Уфа, просп. Октября 141 эл. почта: FNA1690@gmail.com

Дигидрохинолиновый цикл присутствует в структуре многих природных соединений, обладающих биологической активностью. Производные 2,2,4-замещенных 1,2-дигидрохинолинов используют в качестве лекарственных препаратов, ингибиторов перекисного окисления липидов, НМГ-СоА-редуктазы, ингибитора транспортера желчной кислоты, агонистов и антагонистов прогестерона.

В связи с важным практическим значением производных хинолина для различных отраслей промышленности и, особенно для фармацевтической химии, создание простых, удобных, эффективных и оригинальных методов их синтеза является актуальной задачей для современной органической химии.

В ходе выполнения проекта исследованы каталитические свойства микропористых цеолитов различного структурного типа (FAU, BEA, MTW), микро-мезо-макропористого цеолита (H-Ymmm) и мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (**1**) реакцией анилина с ацетоном. Катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами.

Реакцию проводили в автоклаве при мольном соотношении анилин:ацетон = 1:1-10, температуре 60-230°C в течение 6-48 ч. Количество катализатора составляло 2,5-15,0%.

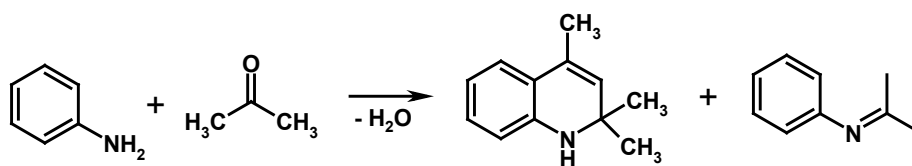


Рис. 1. Схема реакции.

Установлено, что на микропористых цеолитах реакция проходит с низкой конверсией анилина (кроме цеолита H-BETA) и образованием преимущественно N-фенил-2-пропанаминина (**2**), что обусловлено проявлением молекулярно-ситового эффекта микропористой кристаллической решетки катализаторов.

Катализаторы с мезопористой структурой (цеолит H-Ymmm и алюмосиликат ASM) более активны в реакции, на них достигается количественная конверсия анилина. Уменьшение пространственных ограничений благоприятно сказывается на выходе дигидрохинолина (**1**), который достигает 68%.

Определены оптимальные условия для селективного получения дигидрохинолина **1** (200-230°C, 24 ч, мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5, 10%мас. цеолита H-Ymmm) и имида **2** (200°C, 24 ч мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5, 10%мас. цеолита H-BETA).

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-43-02010.

## Флокулирующая способность смесей одноименно заряженных полиэлектролитов и закономерности их поведения в общем растворе

*Фотина К.М., Дрябина С.С., Новаков И.А.*

Волгоградский государственный технический университет, проспект Ленина 28, г. Волгоград, 400005, эл. почта: kseniafotina@gmail.com

В настоящее время большой ассортимент реагентов в области регулирования устойчивости дисперсий расширяется благодаря применению в качестве флокулянтов композиций и комплексов полиэлектролитов, которые могут быть различной природы и заряда. Эффективность применения композиций полиэлектролитов обуславливается поведением макромолекул в растворе, что в свою очередь зависит от термодинамического качества растворителя, молекулярной массы и соотношения полимеров. Изменение указанных параметров сказывается на конформации (размерах и форме) макромолекул, что приводит к изменению гидродинамических свойств разбавленных растворов смеси полимеров, и в то же время изменяются особенности адсорбции молекул полиэлектролитов при изучении флокуляции. Изменение гидрофобности флокулирующей композиции с использованием сополимеров или смесей термодинамически несовместимых полимеров вызывает изменение конформационного состояния адсорбированных на поверхности частиц макромолекул, что позволяет эффективно регулировать параметры образующихся флокул и осадков, а также скорость разделения дисперсии.

Для исследования использовали смеси катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (Молекулярная масса, ММ=2,1 млн., электрокинетический потенциал  $\zeta=+35\text{мВ}$ , поли-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата (ММ=1.24 млн.,  $\zeta=+55\text{мВ}$ ) и хитозана (ММ=74 тыс.,  $\zeta=+75\text{мВ}$ , степень деацетилирования составляет 72%). В качестве модельной системы для изучения флокулирующей способности была выбрана водная дисперсия каолина со средним размером частиц 34 мкм и концентрацией 0,8 %.

Флокулирующую способность оценивали по параметрам формирующихся флокул (плотность флокул, степень агрегации частиц, коэффициент полидисперсности, электрокинетический потенциал флокул) и скорости их осаждения. Для определения данных параметров использовали методы оптической микроскопии (МСП-2, Lomo, Санкт-Петербург), турбидиметрии (UNICO-1201, США) и микроэлектрофореза (Photocor Compact Z, ООО «Фотокор», Москва). Свойства растворов полиэлектролитов изучали методами капиллярной вискозиметрии, статическим и динамическим светорассеянием (Photocor Complex, ООО «Фотокор», Москва).

При использовании смеси двух катионных полиэлектролитов наблюдали синергетический эффект, который заключается в значительном увеличении скоростей осаждения флокул (для композиций на основе поли-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата и хитозана на 40%). Полученный синергетический эффект определяется особенностями поведения макромолекул одноименно заряженных полиэлектролитов в растворе при совместном присутствии – вследствие термодинамической несовместимости компонентов смеси происходит сжатие макромолекулярных клубков, что в процессе адсорбции на поверхности каолиновых частиц и флокуляции проявляется образованием более плотных флокул, которые не деформируются на стадии формирования осадка.

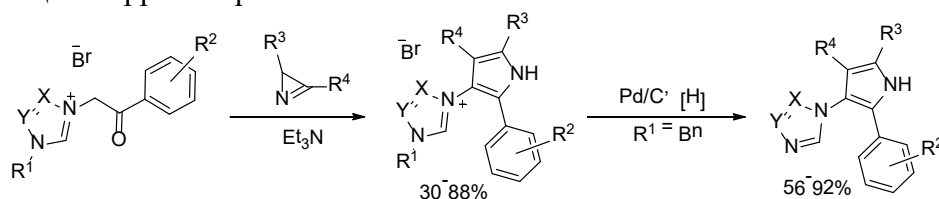
**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10337.

## Пирролилтриазолий бромиды как предшественники ННС

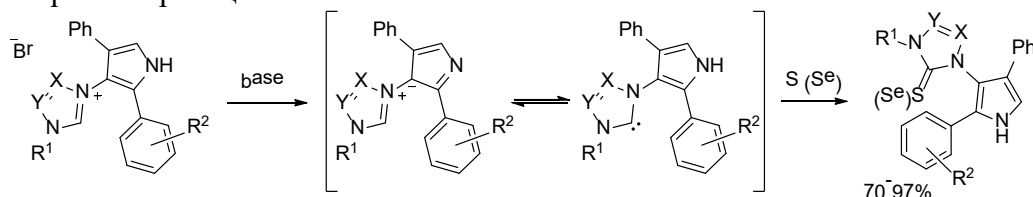
*Фунт Л.Д., Томашенко О.А., Хлебников А.Ф.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии  
 Университетский проспект 26, 198504, Санкт-Петербург, Россия  
 E-mail: lia.funt@gmail.com

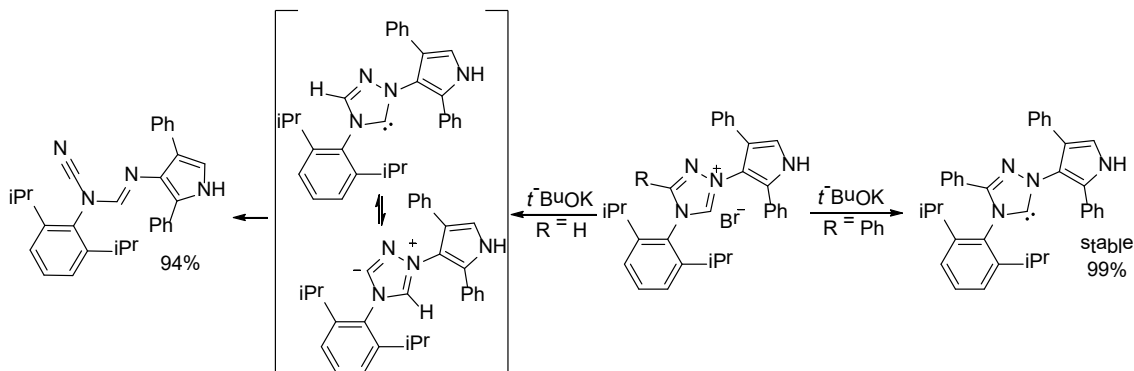
Разработан эффективный метод синтеза пирролилтриазолий бромидов двух типов на основе реакций расширения напряженного азиринового кольца при действии фенацилтриазолиевых илидов. Соли, содержащие бензильную группу у атома азота триазольного цикла, легко восстанавливаются до соответствующих пирролилтриазолов:



Поддействием оснований пирролилтриазолий бромиды могут образовывать бетаины, находящиеся в таутомерном равновесии с N-гетероциклическими карбенами. Согласно квантовохимическим расчетам, в отличие от производных пирролилимидазолов, в случае пирролилтриазолов карбеновая форма должна преобладать. Используя серу или селен в качестве ловушки для ННС, удалось получить с высокими выходами ряд соответствующих триазолтио(селено)нов, что подтвердило присутствие карбена в реакционной смеси:



Мы полагали, что введение стерически затрудненного заместителя к атому азота триазольного цикла обеспечит кинетическую стабилизацию карбенового центра, что позволит получить стабильный гетероциклический карбен. Однако было обнаружено, что в отсутствие ловушки карбена при действии основания на соли триазольный цикл претерпевает раскрытие в цианоформимидамид. По данным расчетов методом DFT это происходит через промежуточное образование триазолиевого бетаина. Введение заместителя в 3-положение триазольного цикла блокирует возможность образования триазолиевого бетаина и позволяет генерировать стабильный гетероциклический карбен нового типа:



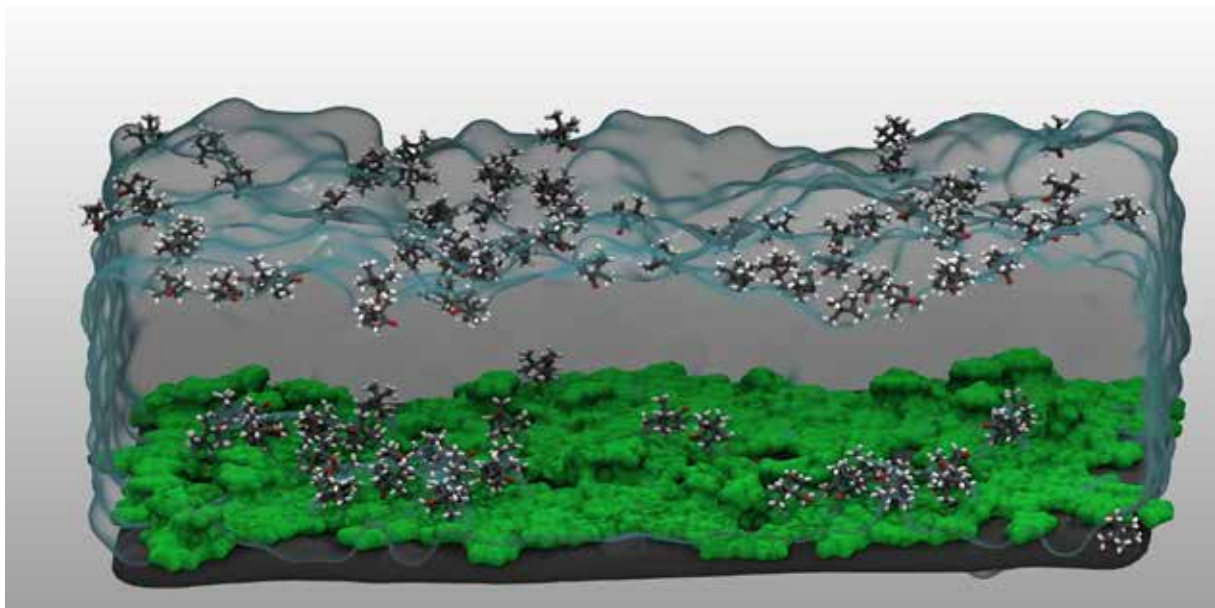
## Молекулярно динамическая симуляция хемосорбции оптических изомеров пропанолаола на модифицированном урацилом графене.

*Хамитов Э.М., Майстренко В.Н.*

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, Заки Валиди 32, г. Уфа, 450074;  
эл. почта: khamitovem@gmail.com

Задача разделения оптических изомеров всегда была актуальной для химиков. Так, некоторые биологически активные соединения и лекарственные вещества, существующие в виде оптических изомеров, могут обладать совершенно противоположными качествами. На сегодняшний день существует несколько подходов к решению этой задачи, в частности, иммобилизация одного из изомеров на модифицированной электродной поверхности (графен, нанотрубки, стеклоуглерод и др.). В работе методом молекулярно-динамического моделирования с помощью программного пакета Gromacs с использованием силового поля GROMOS96 54a7 изучены особенности осаждения оптических изомеров пропанолаола (антиаритмическое лекарственное средство) на модифицированной урацилом поверхности графена. Топологию для всех структур генерировали с помощью сервиса ATB.

Известно, что урацил и его производные способны образовывать супрамолекулярные структуры сложного строения. В зависимости от условий их получения, урацил образует структуры двух типов: сетчатые и ленточные. В рассматриваемой модели на дно бокса с периодическими граничными условиями помещали графен размером 6 x 12 нм, над которым располагали 1000 молекул урацила. Указанную систему подвергли NVT и NPT эквilibрации при 300 К на 200 пс. После этого проводили NPT симуляцию при 600 К в течении 40 нс для эффективного распределения молекул урацила по поверхности электрода. Далее проводили симуляцию медленной заморозки системы при 600 К до 0 К в течении 40 нс. В результате получали систему, состоящую из графена с равномерно нанесенными на него 4 слоями молекул урацила. Конечная система состояла из графена и молекул урацила на расстоянии 4 Å от поверхности электрода.

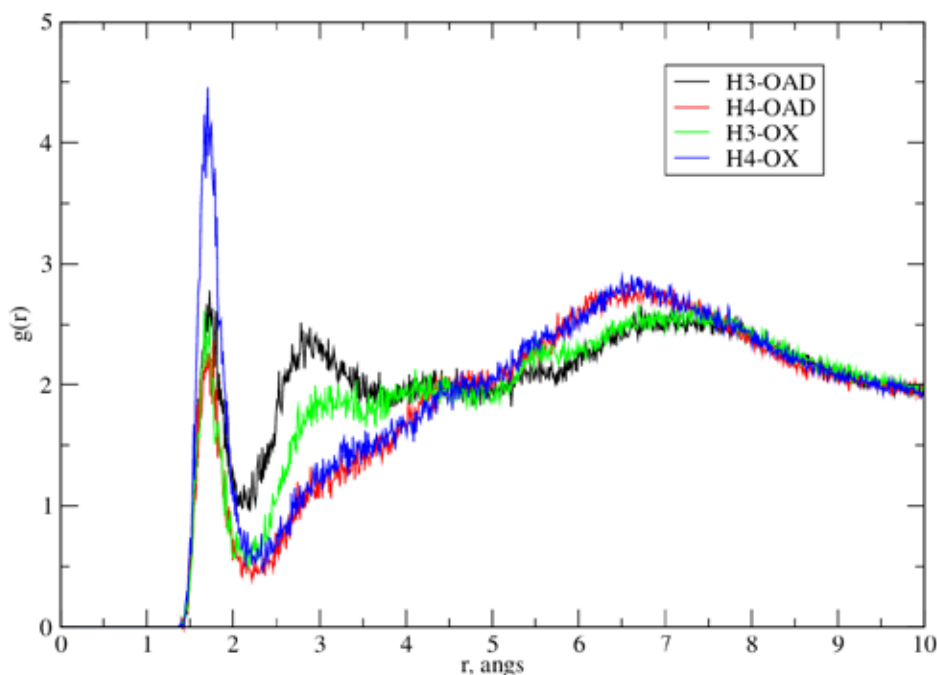


**Рис. 1.** Структура модифицированной урацилом поверхности графена и адсорбированного на ней из водного раствора пропанолаола.

D-, L- оптические изомеры пропанолаола в количестве 100 молекул в произвольном порядке помещали в бокс размером 11 x 6 x 3 нм. Указанный бокс ориентировали соответствующим образом над модифицированной урацилом поверхностью графена. Полученную 3-х компонентную систему,



ограниченную по оси  $z$  до 5 нм, сольватировали водой. При этом размер бокса увеличивался по оси  $z$  до 12 нм. NVT экилибрацию конечной системы выполняли при 300 К в течении 200 пс, а NPT при 300 К в течении 20 нс.



**Рис. 2.** Радиальная функция распределения как мера энергии взаимодействия L- и D-изомеров пропанола.

В качестве характеристики силы взаимодействия молекул пропанола с молекулами урацила поверхностного слоя выбрана парная радиальная функция распределения. На рис. 2 приведены результаты анализа взаимодействия атома кислорода молекулы пропанола с атомами водорода при азотах в молекуле урацила. Видно, что образуются водородные связи с различной энергией.

Таким образом, в результате молекулярно-динамической симуляции показано влияние модификатора поверхности электрода на селективность сорбции L- и D-оптических изомеров пропанола.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10257.

## Влияние хитозана на фотокаталитическую активность комплексов водорастворимых порфиринов с амфифильными полимерами

*Хасанова<sup>1</sup> О.В., Кардунян<sup>1</sup> В.В., Аксенова<sup>1</sup> Н.А., Глаголев<sup>1</sup> Н.Н., Спокойный<sup>2</sup> А.Л., Соловьева<sup>1</sup> А.Б.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им.

Н.Н.Семенова РАН, Косыгина 4, г. Москва, 119991;

<sup>2</sup>ФГБМУ ГНЦ Лазерной хирургии, Студенческая 40, г. Москва, 121165;

эл. почта: olga280794hasanova@gmail.com

В настоящее время фотодинамическая терапия (ФДТ), в основе которой лежит обработка патологических участков тканей красителем (фотосенсибилизатором, ФС) с последующим облучением видимым светом, используется для лечения новообразований опухолевой и неопухолевой природы, гнойных ран, осложненных ожогов, трофических язв. Для повышения эффективности лечения ФДТ совмещают с другими видами терапии, в частности, при лечении ран и ожогов с воздействием бактерицидных факторов. Ранее было показано, что использование комплексов порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС), наиболее активных и нетоксичных ФС, с амфифильными полимерами (АП) в 10 и более раз повышает эффективность ФДТ новообразований и гнойных ран у лабораторных крыс и осложненных ожогов у пациентов [1].

В рамках проекта РНФ 16-13-10295, посвященного созданию новых типов фотосенсибилизаторов на основе комплексов ПФС с амфифильными полимерами для антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ) получены порфиринсодержащие комплексы амфифильных полимеров – поливинилпирролидона и плюроники F127 с биоразлагаемыми полисахаридами. В модельной реакции фотоокисления триптофана было изучено влияние хитозана, (ХТЗ) - природного полисахарида, как возможного антибактериального агента при ФДТ, на фотосенсибилизирующую активность порфиринов. Оказалось однако, что в присутствии хитозана наблюдается понижение эффективной константы  $k_{эфф}$  скорости окисления триптофана (тестовой реакции для оценки эффективности фотосенсибилизаторов) по сравнению с  $k_{эфф}$  в присутствии свободных ПФС – фотодитазина, ФД и димегина, ДМГ. Показано, что падение активности ПФС в присутствии хитозана связано с образованием комплексов ФД-ХТЗ, ДМГ-ХТЗ, приводящей к агрегации порфиринов. Агрегаты порфиринов, как было показано ранее, обладают значительно меньшей фотокаталитической активностью, чем молекулы ПФС. При этом оказалось, что добавление поливинилпирролидона или плюроники F127 к системе ФД-ХТЗ, ДМГ-ХТЗ приводит к росту эффективной константы скорости  $k_{эфф}$ . Следует отметить, что для ДМГ и ФД максимальный эффект при добавлении ПВП наблюдается при разных молярных соотношениях компонентов: для ФД такое соотношение ПФС:АП составляет 1:10, в случае ДМГ максимум  $k_{эфф}$  наблюдается при соотношении ПФС-полимер, равном 1:50, что, очевидно, объясняется большей степенью агрегированности молекул ДМГ в водных растворах. Показано также, что наиболее эффективна при фотодинамической терапии гнойных ран у крыс система «Фотодитазин» – плюроник – хитозан.

Таким образом, открывается возможность использования таких порфиринсодержащих полимерных комплексов для антибактериальной фотодинамической терапии как нового метода лечения инфекционно-воспалительных заболеваний кожи и мягких тканей.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10295.**

Публикация по гранту

[1] Соловьева А.Б., Спокойный А.Л., Руденко Т.Г., Шехтер А.Б., Глаголев Н.Н., Аксенова Н.А., Клиническая практика, 2016, в печати.

## **N<sup>4</sup>-Гетероциклический политопныйлиганд и комплексы лантаноидов на его основе: синтез и фотофизические свойства**

*Хистяева В.В., Шакирова Ю.Р., Грачева Е.В.*

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский проспект 26, г. Санкт-Петербург, 198504, эл.почта: v.v.khist@gmail.com

Хорошо известно, что полосы эмиссии ионов лантаноидов расположены в широком диапазоне: в УФ (Gd), видимой области спектра (Tb, Sm, Dy, Eu) и в области БИК излучения (Pr, Nd, Er, Ho, Tm, Yb), а положение этих полос строго зависит от природы металлоцентра. При этом ключевым фактором для проявления фотоэмиссии иона Ln<sup>III</sup> является перенос энергии поглощенного излучения от «антенны», в роли которой могут выступать как органические соединения, так и комплексы *d*-элементов. Таким образом, ключевой задачей создания молекулярных эмиттеров на основе ионов Ln<sup>III</sup> является дизайн «антенны», обладающей необходимыми стереоэлектронными свойствами.

Целью настоящей работы является синтез и изучение фотофизических свойств комплексов лантаноидов с политопным лигандом, содержащим *N*-гетероциклические фрагменты. Такой лиганд способен выступать в роли «антенны» и при этом несет свободную функцию, доступную для дополнительной координации *d*-элемента, т.е. является кандидатом для создания *d-f* люминесцентных молекулярных ансамблей.

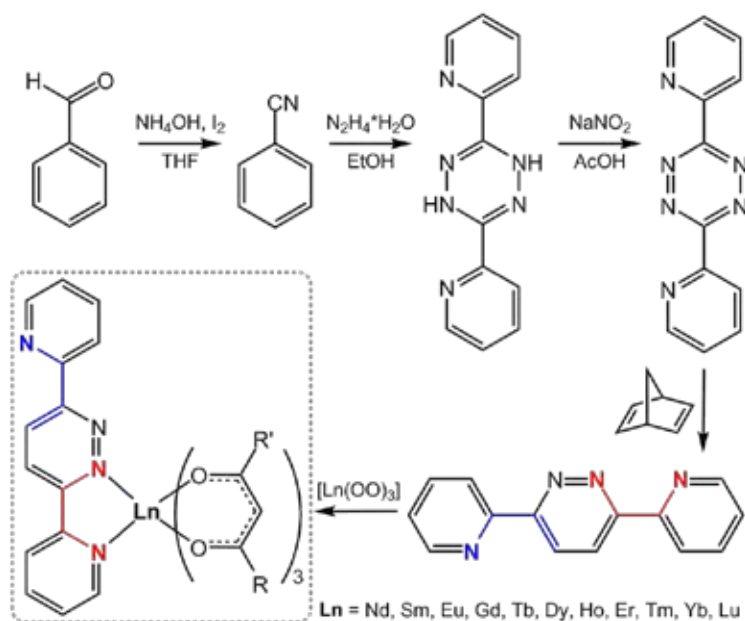


Рисунок 1. Схема синтеза N<sup>4</sup>лиганда и комплексов Ln<sup>III</sup> на его основе.

На сегодняшний день получены все комплексы представленного ряда, проведена их идентификация с помощью методов монокристалльного РСА, порошковой рентгенографии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена с использованием ресурсов центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

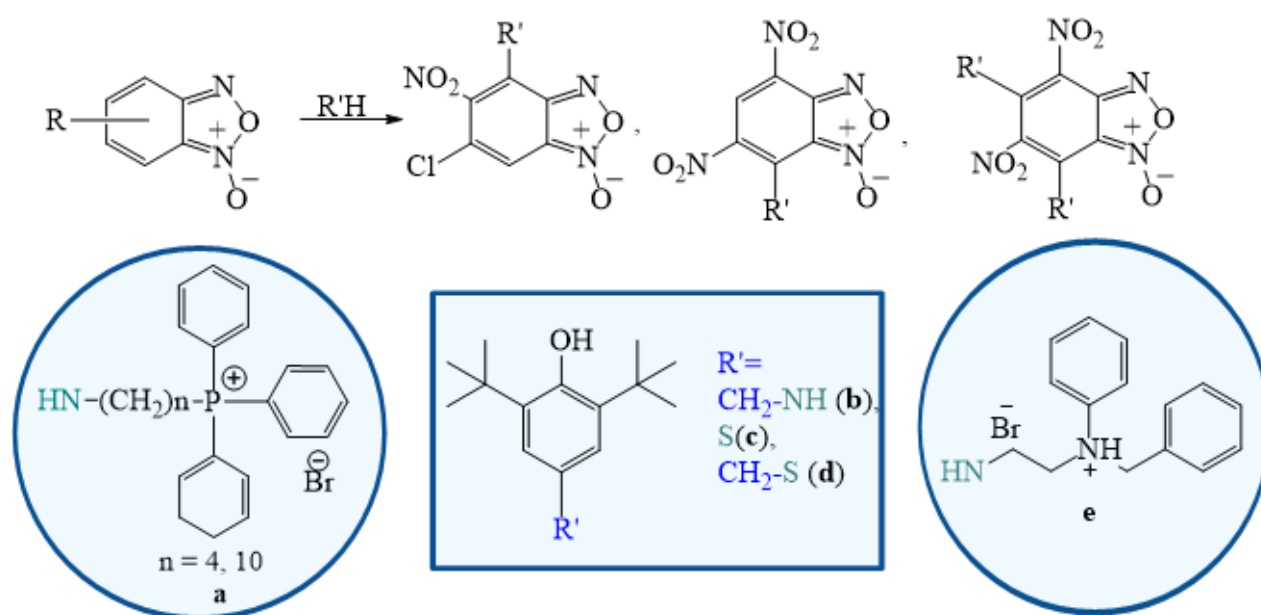
**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10064

## Создание новых антимикробных соединений широкого спектра действия на бензофуроксановой платформе

*Чугунова Е.А., Волошина А.Д., Зобов В.В., Бурилов А.Р.*

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, Казань, Арбузов, 8; эл. почта: elena-chugunova@list.ru

Синтез новых органических соединений, обладающих биологической активностью, является одним из важных и актуальных направлений в химии. Активность производных бензофуроксанов против грибов и бактерий, основана на способности этих соединений выступать в качестве донора оксида азота (II). Таким образом, бензофуроксаны представляют собой эффективную биологически активную платформу для создания лекарственных препаратов нового поколения.



**Схема 1.** Получение «гибридных» соединений на основе бензофуроксанов.

В рамках настоящего проекта был синтезирован целый ряд «гибридных» соединений, содержащих в своей структуре бензофуроксановые и различные фармакофорные фрагменты, такие, как например бензотиазольные [1], трифенилфосфониевые [2], триазольные [3].

Из литературы известно, что фтор-содержащие бензофуроксаны проявляют высокую биологическую активность, в связи с этим мы осуществили синтез фторбензодифуоксана [4], 4-фтор-6-нитробензофуоксана и 6-фтор-4-нитробензофуоксана [5] из фторфенолов и фторанизолов.

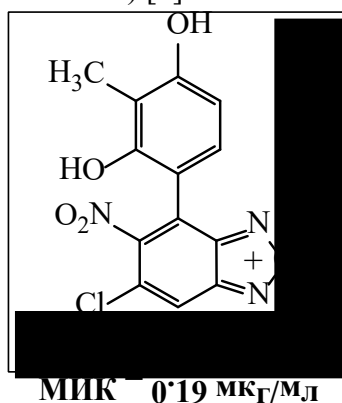
Взаимодействием производного бензофуоксана, содержащего терминальную фениламинную группу с бромистым бензилом получен первый представитель бензофуоксанов, к ароматическому фрагменту которого через спейсер присоединена аммонийная группа [6].

В результате проведенных реакций с фенольными производными обнаружено, что 4,6-дихлоро-5-нитробензофуоксан образует с фенолями в среде изопропилового спирта продукты замещения с участием атома углерода [7].

Новые «гибридные» антимикробные соединения были синтезированы на основе бензофуоксанов и *N*-, *S*-нуклеофилов (первичных аминов и меркаптанов, содержащих 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксипензильный фрагмент). Было исследовано влияние строения исходного бензофуоксана и природы (*N*, *S*) нуклеофильного реагента на направление реакции и структуру образующихся продуктов [8].

Разработав методы синтеза производных бензофуроксанов, мы приступили к исследованию их биологической активности совместно с нашими коллегами-биологами из лаборатории химико-биологических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова и НИИ биологии Южно-Федерального университета г. Ростова-на-Дону.

Среди полученных соединений была выявлена высокая бактериостатическая активность соединений на основе бензофуроксанов и фенолов (МИК 0.19 мкг/мл) по сравнению с веществом сравнения – Нитроксалином (МИК 3.9 мкг/мл) [7].



Биотестирование с использованием бактериальных lux-биосенсоров, показало, что производные бензофуроксанов не проявляют в данной экспериментальной системе деструктивных биологических эффектов, т.е. не являются токсичными и генотоксичными [1], что делает их перспективными для создания на их основе современных лекарственных препаратов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00014.**

#### Публикации по гранту

- [1] Chugunova E., Boga C., Sazykin I., Cino S., Micheletti G., Mazzanti A., Sazykina M., Burilov A., Khmelevtsova L., Kostina N., Eur. J. Med. Chem., 2015, 93, 349 (doi: 10.1016/j.ejmech.2015.02.023).
- [2] Чугунова Е.А., Мухаматдинова Р.Э., Бурилов А.Р., ЖОХ, 2015, 85, 872 (doi: 10.1134/S1070363215050369).
- [3] Chugunova E., Samsonov V., Gerasimova T., Rybalova T., Bagryanskaya I., Tetrahedron, 2015, 71, 7233 (doi: 10.1016/j.tet.2015.03.096).
- [4] Jovené C., Jacquet M., Chugunova E.A., Kharlamov S.V., Goumont R., Tetrahedron, 2016, 72, 2057 (doi: 10.1016/j.tet.2016.03.021).
- [5] Jovené C., Marrot J., Jasmin J.-P., Chugunova E., Goumont R., Eur. J. Org. Chem., 2016, 2016, 4084 (doi: 10.1002/ejoc.201600657).
- [6] Чугунова Е.А., Акылбеков Н.И., Аппазов Н.О., Махрус Е.М., Бурилов А.Р., ЖОРХ, 2016, 52, 920 (doi: 10.1134/S1070428016060312).
- [7] Chugunova E.A., Akyzbekov N.I., Voloshina A.D., Kulik N.V., Zobov V.V., Babaev V.M., Gavrillov N.V., Burilov A.R., Synth. Commun., 2016, 46, 1560 (doi: 10.1080/00397911.2016.1213295).
- [8] Chugunova E., Akyzbekov N., Shakirova L., Dobrynin A., Syakaev V., Latypov S., Bukharov S., Burilov A., Tetrahedron, 2016, in press (doi: 10.1016/j.tet.2016.08.047).

## Криоформирование и антибактериальная активность ультрадисперсных порошков противомикробных препаратов и гибридных композиций с наночастицами металлов на их основе

Шабатина Т.И.<sup>1</sup>, Верная О.И.<sup>1</sup>, Шабатин В.П.<sup>1</sup>, Семенов А.М.<sup>2</sup>, Лозинский В.И.<sup>3</sup>, Мельников М.Я.<sup>1</sup>

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

<sup>1</sup>Химический факультет, <sup>2</sup>Биологический факультет, Ленинские горы, дом 1, г. Москва, 119991;  
эл. почта: tatyana-shabatina@yandex.ru

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова д. 28, г. Москва, 119991

По мере увеличения сроков и масштабов практического применения антибиотиков и антибактериальных в медицине и ветеринарии растет и число устойчивых к ним штаммов микроорганизмов.. В настоящее время существует несколько подходов к решению данной проблемы: получение новых и модификация уже известных антибактериальных лекарственных средств, создание комплексных препаратов на основе нескольких антибиотиков.

В рамках проекта проведена криохимическая модификация антибактериальных препаратов диоксидина и гентамицина. Полученные криоформы представляют собой ультрадисперсные порошки с удельной поверхностью 21 (диоксидин) и 18 (гентамицин) м<sup>2</sup>/г, с размером частиц от 50 до 350 нм. Криоформа диоксидина имеет модифицированную кристаллическую структуру по сравнению с исходным фармакопейным препаратом. ДСК кривые разных форм диоксидина характеризуются различными по величине и положению эндотермическими эффектами плавления и экзотермическими эффектами терморазложения. Ультрадисперсные формы диоксидина и гентамицина отличаются более высокой скоростью растворения и антибактериальной активностью по отношению к *E. coli* 52, *S. aureus* 144, *M. cyanum* 98, *B. cereus* 9 по сравнению с фармакопейными препаратами.

Разработанные криохимические подходы были использованы для синтеза гибридных систем, представляющих собой наночастицы серебра или меди (размером 5-70 нм), включенные в частицы диоксидина или гентамицина размером 50-350 нм. Полученные гибридные композиты проявляют активность к подавлению роста *E. coli* 52, *S. aureus* 144 и *M. cyanum* 98.

Криоформы диоксидина и гентамицина, а также гибридные частицы на основе этих антибактериальных препаратов и наночастиц серебра были включены в криогели биополимерных матриц хитозана и бычьего сывороточного альбумина. Полученные гибридные наносистемы активны к подавлению роста *E. coli* 52 и *S. aureus* 144.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10365.**

Публикации по гранту

[1] Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И., Вестник МГУ, Сер. 2 хим., 2016, 57, №5, в печати

[2] Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И., Вестник МГУ, Сер. 2 хим., 2016, 57, №6, в печати

[3] Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И., Семенов А.М., Хватов Д.И., Юдина Т.П., Данилов В.С., Журн. физ. хим., 2017, № 2, в печати.

[4] Rodionov I.A.1, Gerasimova T.S.1, Grinberg N.V. 1, Burova T.V.1, Grinberg V.Ya. 1, Shabatina T.I. 2, and Lozinsky V.I. 1\* International Journal of Biological Macromolecules, in press

## Молекулярный термометр на основе комплекса европия с двойной эмиссией в зеленой и красной областях спектра

Шакирова Ю.Р., Томашенко О. А., Грачёва Е. В., Хлебников А.Ф., Туник С.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, г. Санкт-Петербург, 198504; эл. почта: degget2006@gmail.com

Разработка новых функциональных материалов на основе люминесцентных комплексов является одним из наиболее значимых направлений развития современной металлоорганической химии. В этой области химии особое место занимает поиск люминофоров, обладающих двойной эмиссией. Такого рода соединения открывают новые возможности в решении задач, связанных с развитием современных технологий, таких как, например, создание сенсоров на кислород и молекулярных термометров, применимых для *in vivo* измерений, а также электролюминесцентных устройств, генерирующих белый свет.

В данной работе представлен синтез и фотофизические характеристики комплекса  $\text{NNEu}(\text{tta})_3$  на основе нового хелатного N-донорного гетероциклического лиганда (NN = 3-фенил-2-(пиридин-2-ил)пиридо[2, 1-*a*]пирроло[3, 2-*c*]изохинолин, tta = теноилтрифторацетонат) (Рис. 1). Данный комплекс обладает двойной эмиссией, обусловленной независимой люминесценцией гетероциклического NN-лиганда и  $\{\text{Eu}(\text{tta})_3\}$  фрагмента.

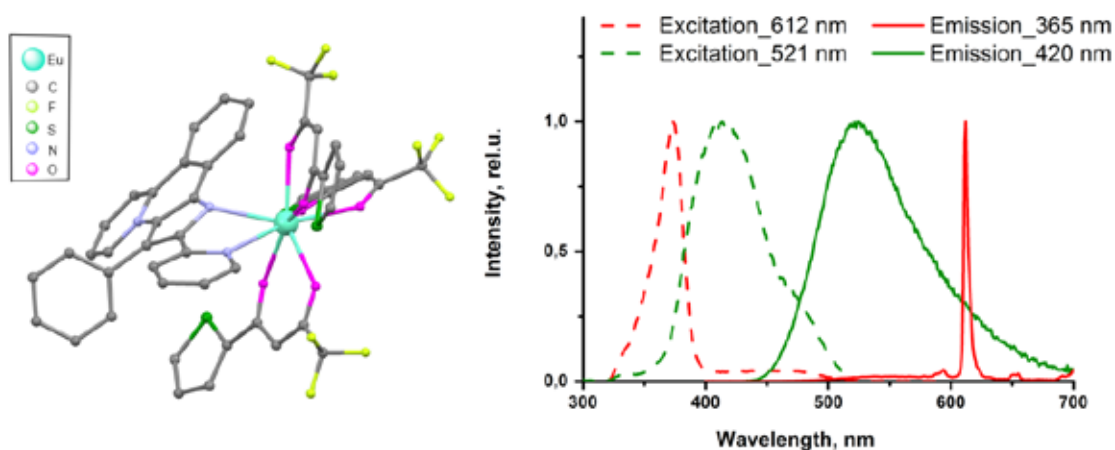


Рис. 1. Структура комплекса  $\text{NNEu}(\text{tta})_3$  (слева), спектры возбуждения и эмиссии комплекса в растворе (справа).

Уникальной особенностью этого соединения является возможность независимого возбуждения каждой из полос эмиссии данного комплекса. Также следует отметить наличие различного отклика эмиссии, обусловленной NN-лигандом и  $\{\text{Eu}(\text{tta})_3\}$  фрагментом, на присутствие протонных растворителей и изменение температуры. Полученные результаты открывают перспективы использования этого соединения и его аналогов в качестве молекулярного термометра.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных Центров Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Магнито-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Рентгенодифракционные методы исследования и центра «Хромас».

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 16-43-03003)

## Гликоконъюгаты трегалозы и изостевиола открытоцепного и макроциклического строения. Синтез и туберкулостатическая активность

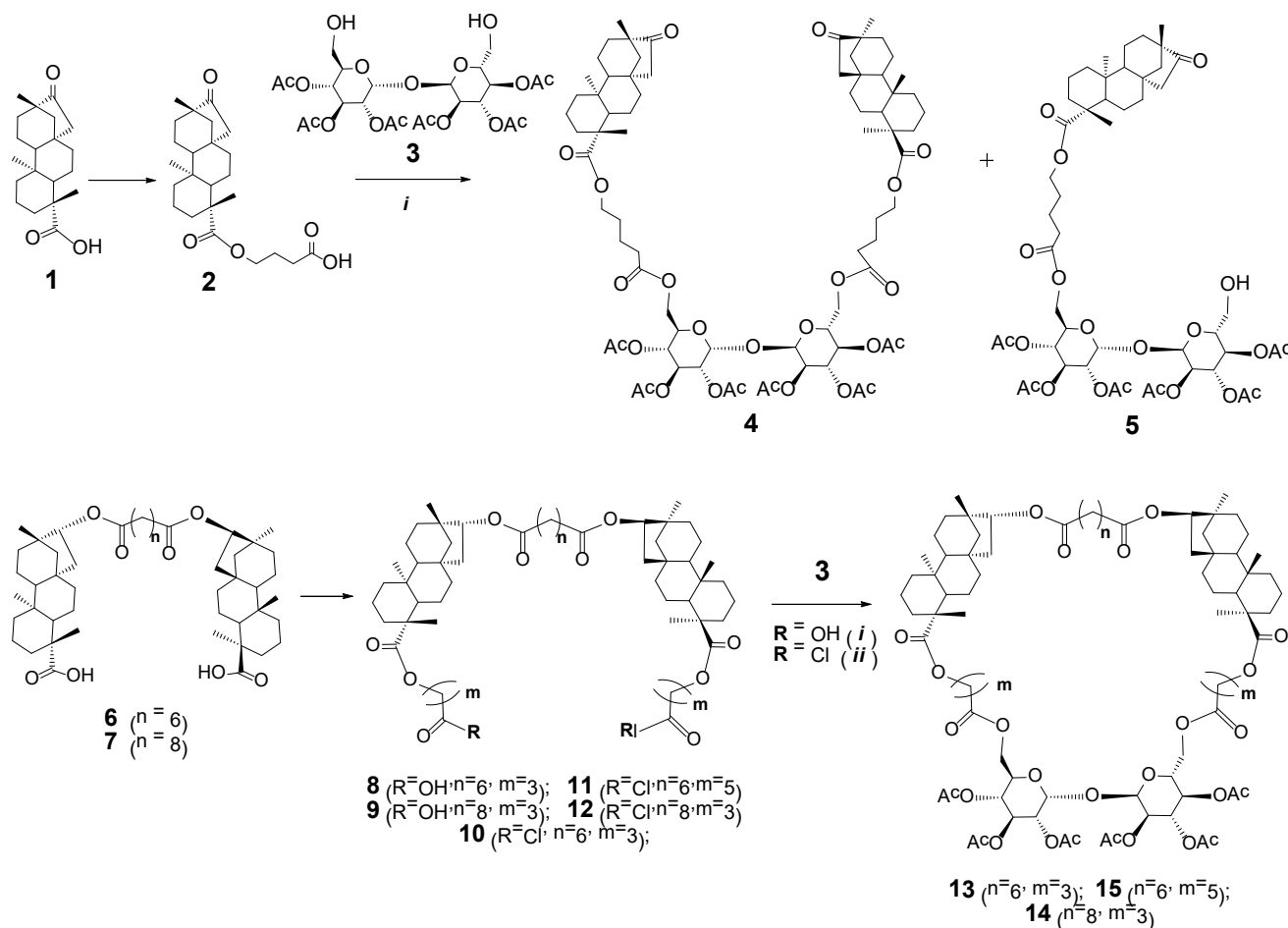
*Шарипова Р.Р.<sup>1</sup>, Гарифуллин Б.Ф.<sup>1</sup>, Стробыкина И.Ю.<sup>1</sup>, Кравченко М.А.<sup>2</sup>, Катаев В.Е.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup> Уральский НИИ Фтизиопульмонологии Минздрава России, 620039, Екатеринбург, ул. 22-го Партсъезда, 50  
e-mail: radmila@iopc.ru

Синтезированы первые представители неизвестного ранее класса производных природных соединений – открытоцепных и макроциклических гликоконъюгатов, содержащих ацелированную трегалозу **3** и дитерпеноид *энт*-бейеранового ряда изостевиол **1**.

Гликоконъюгаты трегалозы открытоцепного строения **4**, **5** [1] были получены реакцией оксокислоты изостевиола **2** с ацелированной трегалозой **3** в присутствии дициклогексилкарбодиимида (DCC) и диметиламинопиридина (DMAP) с выходами 12 и 9% соответственно; конъюгаты макроциклического строения **13-15** [1,2] были синтезированы двумя способами: 1) взаимодействием гексаацелированной трегалозы **3** с дикислотами **8**, **9** в присутствии DCC и DMAP; 2) реакцией дихлорангидридов дитерпеноидных кислот **10-12** с трегалозой. Выходы макроциклов **13-15** составили 7-10% и не зависели от способа их получения.



*i.* DCC, DMAP,  $CH_2Cl_2$ ; *ii.*  $CH_2Cl_2$ ,  $Et_3N$ ;

Выборочный скрининг выявил гликоконъюгаты, проявившие антитуберкулезную активность в отношении лабораторных штаммов H37Rv, M.Avium, M.Terraе и клинического штамма МЛУ, выделенного от больных [1]. Так, гликоконъюгат открытоцепного строения **4** ингибировал рост



штаммов H37Rv, M.Avium, M.Terraе и МЛУ при минимальной ингибирующей концентрации (МИК) 0.35 мкг/мл, что соответствовало активности противотуберкулезных препаратов изониазид и офлоксацин, находящихся в контроле (МИК 0.1 мкг/мл). Антитуберкулезная активность открытоцепного гликоконъюгата **5** и макроциклического гликоконъюгата **13** соответствовала активности противотуберкулезного препарата пиразинамид (МИК 12.5 мкг/мл).

Тот факт, что гликоконъюгаты трегалозы и изостевиола, не имеющие азотсодержащих фармакофорных группировок, проявили антитуберкулезную активность на уровне азотсодержащих противотуберкулезных препаратов изониазида (гидразид изоникотиновой кислоты) и пиразинамида, а также фторхинолона офлоксацина позволяет предположить, что они воздействуют на пока еще неизвестные биомишени патогена.

конъюгат	Минимальная ингибирующая концентрация (мкг/мл) в отношении штаммов <i>M. Tuberculosis</i>			
	H37Rv	M.Avium	M.Terraе	МЛУ
<b>4</b>	0.35	0.35	0.35	0.35
<b>5</b>	12.5	12.5	12.5	12.5
<b>13</b>	12.5	12.5	12.5	12.5
Изониазид	0.1	0.1	0.1	0.1
Офлоксацин	0.1	0.1	0.1	-
Пиразинамид	12.5	12.5	12.5	-

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-50-00014.

Публикации по гранту

- [1] Garifullin B.F., Sharipova R.R., Strobkyina I.Yu., Andreeva O.V., Kravchenko M.A., Kataev V.E., Russ. J. Org. Chem., 2015, 51, 1488 (doi: 10.1134/S1070428015100231).  
 [2] Garifullin B.F., Sharipova R.R., Strobkyina I.Yu., Andreeva O.V., Kataev V.E., Chem. Natur. Comp., 2015, 51, 886 (doi: 10.1007/s10600-015-1440-3).

## Синтез азохромофора с трицианодифенильным блоком и исследование его квадратичного нелинейного отклика в полимерной матрице

*Шелковников В.В.*<sup>1</sup>, *Селиванова Г.А.*<sup>1</sup>, *Любас Г.А.*<sup>1</sup>, *Кортаев С.В.*<sup>1</sup>, *Шундрин И.К.*<sup>1</sup>, *Третьяков Е.В.*<sup>1</sup>,  
*Плеханов А.И.*<sup>2</sup>, *Микерин С.Л.*<sup>2</sup>, *Симанчук А.Е.*<sup>2</sup>, *Зуева Е.М.*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: vice@nioch.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск, пр. Коптюга 1

<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

Исследование квадратичных нелинейно-оптических свойств новых донорно-акцепторных хромофоров, и, в частности, термоустойчивых азо-хромофоров является актуальной задачей современного материаловедения. Для усиления акцепторных свойств азо-хромофоров целесообразно введение нескольких циано-групп в акцепторный блок молекулы.

Обнаруженная восстановительная конденсация фталонитрила с образованием 2,3',4'-трицианодифенила [Е.В. Пантелеева и др., *ЖОрХ*, 2006, 42, 1301] открыла короткий путь к его производным (схема 1) [Г.А. Селиванова и др., *ЖОрХ*, 2011, 47, 1222].

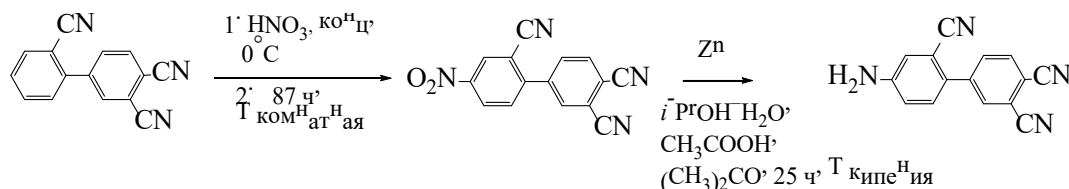


Схема 1

Разработаны синтетические подходы к цианосодержащим хромофорам на основе трициандифенила (схема 2) [G.A. Selivanova et al., *Macroheterocycles*, 2016, 9(1), 80-88; G.A. Selivanova et al., *J. Mol. Struct.*, 2016, 1107, 242.]. Структура 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила (**GAS**) приведена на схеме 2.

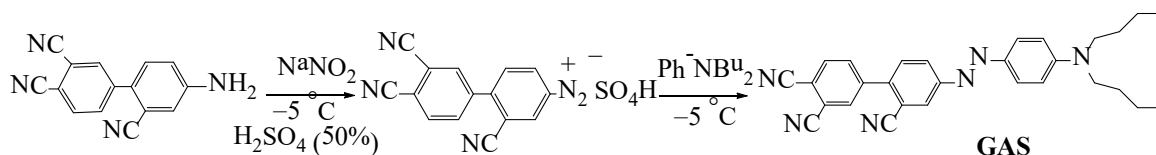


Схема 2

Исследованы нелинейно-оптические свойства второго порядка в системе гость-хозяин краситель **GAS** в матрице поли(стирол-*co*-метилметакрилата) в сравнении с известным красителем DR1. Квантово-химический расчет дипольного момента  $\mu$  и первой гиперполяризуемости  $\beta$  в рамках подхода TD-CPDFT показал превышение произведения  $\mu\beta$  в два раза для **GAS** по сравнению с DR1. Измерения нелинейного отклика полингovaných пленок проводили методом Мейкеровских биений при генерации второй гармоники от лазерного излучения с длиной волны 1064 нм. Выявлена высокая устойчивость красителя **GAS** в полимерной матрице к электрическому разряду в условиях полинга и термостойкость при длительном воздействии температуры (150°С). Достигнутое значение нелинейно-оптического отклика  $d_{33}=50$  пм/В полимерных пленочных образцов с концентрацией **GAS** 20 вес% свидетельствует о перспективности красителя для создания электрооптических модуляторов в видимой области спектра.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.

Публикации по гранту

[1] В.В. Шелковников, Д.И. Деревянко, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, В.А. Лоскутов, Е.В. Васильев, Е.В. Карпова, Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2016, т. 58, № 5 в печати.

## Формирование функционально-активных полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода

*Шершнева И.В.<sup>1</sup>, Черкасова А.В.<sup>1</sup>, Соловьева А.Б.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Косыгина 4, г. Москва 119991;  
эл. почта: shershnev.ilya@gmail.com

<sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект 59, г. Москва, 119333,  
эл. почта: timashev.peter@gmail.com

Среда сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>), образующаяся при превышении соответствующих значений температуры и давления в критической точке ( $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 7,38\text{ МПа}$ ), в последние годы эффективно используется для импрегнации полимеров низкомолекулярными соединениями с целью создания материалов с разнообразными функциональными свойствами. При этом импрегнирование в условиях СК-СО<sub>2</sub>, из-за низкой сольватирующей способности среды, позволяет устранить нежелательные эффекты, обусловленные влиянием растворителя на функциональную активность вводимых соединений и получить стабильные полимерные материалы с новыми целевыми свойствами.

В рамках договора № 202-16 при поддержке гранта РНФ 14-13-01422 разработаны физико-химические подходы к импрегнированию полимерных матриц в среде СК-СО<sub>2</sub> низкомолекулярными соединениями с целью формирования функциональных материалов, в том числе:

- полимерных композиций с регулируемой скоростью выделения лекарственных препаратов, обладающих высокой нейтропротекторной и противоопухолевой активностью, для создания пролонгированных лекарственных форм матричного типа при импрегнировании биodeградируемых хитозанов ди- и три- арилимидазолами [1];
- полимерных фотосенсибилизаторов окисления ароматических и стероидных олефинов, в том числе, холестерина с получением производных В-норхолестана, обладающих противоопухолевой активностью, при импрегнировании сульфосодержащих сополимеров тетрафторэтилена фторированными тетрафенилпорфиринами.

Впервые в среде СК-СО<sub>2</sub> осуществлена иммобилизация фторзамещенных тетрафенилпорфиринов на сополимеры тетрафторэтилена: сополимер с винилиденфторидом (Ф-42), сополимер с перфтор-3,6-диоксо-5-метил-6-сульфонилфторидоктен-1 (МФ-4СК). Изучено влияние условий иммобилизации (температура и давление СК-СО<sub>2</sub>, время реакции, присутствие соразтворителей) и полярности носителя на содержание порфиринов в полимере. Показано линейное увеличение содержания порфирина в образцах при увеличении температуры и давления среды СК-СО<sub>2</sub> в процессе иммобилизации. Исследована активность полученных порфиринсодержащих полимерных систем в фотосенсибилизированном окислении антрацена и холестерина синглетным кислородом в среде СК-СО<sub>2</sub>. Показано, что константа скорости фотоокисления антрацена в присутствии фторзамещенных порфиринов, иммобилизованных на сополимере МФ-4СК (содержащем полярные сульфогруппы), экстремально зависит как от содержания порфирина, так и от толщины полимерного носителя. Продемонстрирована перспективность порфиринсодержащих полимерных катализаторов на основе МФ-4СК для проведения реакции фотоокисления холестерина – в процессе окисления не наблюдается высвобождение порфирина с поверхности МФ-4СК в объем реактора и реакция происходит с трансформацией шестичленного В-кольца холестерина и образованием 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола – целевого вещества с противоопухолевой активностью.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-01422.**

Публикации по гранту

[1] Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I., Demina T.S., Kotova S.L., Zaichenko N.L., Akopova T.A., Timashev P.S., Bagratashvili V.N., Solovieva A.B., J Mater Sci: Mater Med, 2016, 27:141 (doi: 10.1007/s10856-016-5753-y)

## Селективное гидрирование на биметаллических катализаторах, содержащих наночастицы железа

*Шестеркина А.А., Кириченко О.А., Шувалова Е.В.,  
Капустин Г.И., Мишин И.В., Ниссенбаум В.Д., Стрелкова А.А., Кустов Л.М.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: anastasiia.strelkova@mail.ru

Одними из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе являются селективное гидрирование непредельных углеводородов, а также селективное гидрирование нитросоединений с получением ароматических аминов. Традиционно в данных процессах используют гетерогенные катализаторы на основе платиновых металлов. Однако эти системы, несмотря на высокую активность и селективность действия, отличаются высоким содержанием благородного металла (4-9 масс.%), токсичностью (например, катализатор Линдлара - 5%Pd/CaCO<sub>3</sub>, ингибированный комплексами свинца), а также быстро отравляются побочными продуктами олигомеризации в случае ацетиленовых производных, и поэтому поиск новых подходов к созданию более эффективных и экологически безвредных каталитических систем являются актуальными задачами современного катализа. В частности, катализаторы на основе наночастиц железа вызывают значительный интерес, в связи с их природной доступностью, низкой стоимостью и низкой токсичностью.

В рамках настоящего проекта нами предложены высокоэффективные нанесенные монометаллические FeOx/SiO<sub>2</sub> и биметаллические Fe-Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторы для жидкофазного гидрирования фенилацетилена до стирола, а также биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO<sub>2</sub> для процесса селективного гидрирования *n*-динитробензола с образованием *n*-фенилендиамина.

Применение биметаллических катализаторов Fe-Pd с низким содержанием палладия (0.05 - 0.1 мас.%) позволило получить высокую активность и селективность по отношению к стиrolу 91% при полной конверсии фенилацетилена при комнатной температуре и атмосферном давлении [1, 2].

Нами впервые показано, что нанесенные наночастицы оксида железа (менее 5 нм) катализируют гидрирование тройной связи C-C в жидкой фазе. Полное гидрирование фенилацетилена протекает при температуре 100 - 150 °С и давлении H<sub>2</sub> 0.6 - 2 МПа. Селективность образования стирола зависит от давления H<sub>2</sub>, условий термической обработки образцов и может достигать 60 - 70%.

Также впервые показано, что Fe-Cu оксидные наночастицы, нанесенные на силикагель, катализируют гидрирование *n*-динитробензола до *n*-нитроанилина и далее до *n*-фенилендиамина в относительно мягких условиях реакции: 145-170 °С, давление H<sub>2</sub> 1,3 МПа. Каталитические свойства биметаллических катализаторов Fe-Cu зависят от способа синтеза и от условий термической обработки. Применение катализаторов Fe-Cu позволило получить 89% селективности образования *n*-фенилендиамина при полной конверсии *n*-нитроанилина [3].

Все синтезированные серии катализаторов охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа, такими как термопрограммированное восстановление (ТПВ-H<sub>2</sub>), ТЕМ, XRD, TG-DTA.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.

### Публикации

[1] Шестеркина А. А., Козлова Л. М., Кириченко О. А., Капустин Г. И., Мишин И. В., Кустов Л. М., Известия АН. Сер. хим., 2016, 2, 432.

[2] Shesterkina A.A., Kirichenko O.A., Kozlova L.M., Kapustin G.I., Mishin I.V., Strelkova A.A., Kustov L.M., Mendeleev Commun., 2016, 26, 228 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.05.017).

[3] Шестеркина А.А., Шувалова Е.В., Кириченко О.А., Стрелкова А.А., Ниссенбаум В.Д., Капустин Г.И., Кустов Л.М., Журн. Физ. Хим., 2017, 91, 2, 1. (doi: 10.7868/S0044453717020285).

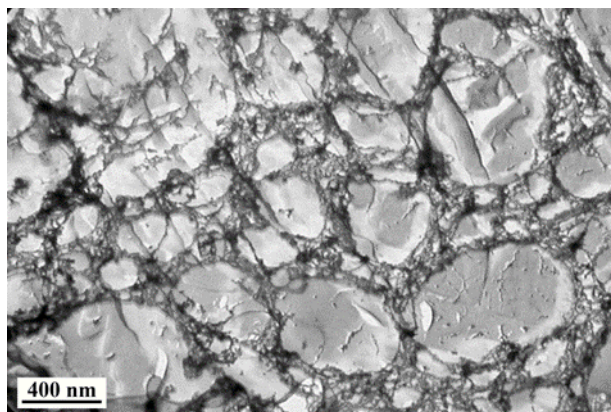
## Механические свойства и структура гелей природного полиэлектролита

*Шубаев А.В., Муравлев Д.А., Митюк Д.Ю., Филиппова О.Е.*

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, г. Москва, 119991;  
эл. почта: shibaev@polly.phys.msu.ru

В последнее время гели природных полиэлектролитов привлекают значительное внимание исследователей благодаря сочетанию интересных реологических свойств и доступности исходных полимеров. В настоящей работе была исследована взаимосвязь между реологическими свойствами и структурой растворов и гелей природного жесткоцепного полианиона ксантана в отсутствие и в присутствии сшивателя – хлорида хрома. Исследование подобных гелей является чрезвычайно важным для создания инновационных жидкостей для гидроразрыва пласта с высокими механическими свойствами, применяемых для увеличения продуктивности нефтеносных месторождений.

Прямой визуализацией структуры гелей методом криогенной электронной микроскопии с хрупким сколом показано, что при переходе растворов ксантана в полуразбавленный режим с зацеплениями происходит микрофазное расслоение с образованием обогащенных полимером областей, содержащих агрегированные между собой двойные спирали ксантана (рис. 1). Толщина полимерного остова такой сетки увеличивается при росте концентрации полимера и добавлении сшивателя, что указывает на увеличение тенденции к микрофазному расслоению. Сетки в присутствии сшивателя характеризуются большим значением модуля накоплений на плато  $G_0$ , чем в его отсутствие, но для сшитых сеток  $G_0$  слабее зависит от концентрации полимера ( $G_0 \sim C^{1.35}$ ), чем для несшитых ( $G_0 \sim C^{2.1}$ ). Такое механическое поведение объясняется тем, что в отсутствие сшивателя толщина остова сетки невелика, и основной вклад в упругость геля при деформации вносит сжатие или растяжение фрагментов остова, а в присутствии сшивателя остов утолщается, поэтому становится возможной лишь деформация изгиба его частей.



**Рис. 1.** Микрофотография геля ксантана концентрации 0,5 вес.% в присутствии 4,75 вес.% хлорида калия.

Важно отметить, что структурные исследования, проведенные методами электронной микроскопии, выявили наличие большого количества резких изгибов полимерных цепей на масштабах, меньших персистентной длины двойной спирали ксантана, составляющей 100-130 нм. Это свидетельствует о том, что жесткие участки двойной спирали, образованной молекулами ксантана, разделены относительно гибкими фрагментами цепей полимера. Они могут представлять собой, например, одиночные спирали ксантана, персистентная длина которых составляет всего 40-60 нм.

Таким образом, в настоящей работе впервые визуализирована микроструктура гелей ксантана и исследована ее связь с реологическими свойствами, что важно для практического применения таких систем в качестве основного компонента жидкостей для гидроразрыва нефтеносного пласта.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-03-00114.

Публикации по гранту

[1] Philippova O.E., Shibaev A.V., Muravlev D.A., Mityuk D.Yu., *Macromolecules*, 2016, 49, 6031 (doi: 10.1021/acs.macromol.6b01392).

[2] Чалых А.Е., Матвеев В.В., Муравлев Д.А., Митюк Д.Ю., Филиппова О.Е. *Российские нанотехнологии*, 2016, в печати.

[3] Шibaев А.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016.

[4] Philippova O.E., Shibaev A.V. Self-assembled networks composed of polymer and supramolecular chains. Abstracts of the 2016 Physical Chemistry meeting of the Royal Australian Chemical Institute, Christchurch, New Zealand, February 2-5, 2016, p. 43

[5] Shibaev A.V., Philippova O.E. Multi-responsive networks formed by wormlike micelles with added polymer chains. Abstracts of the 4th International Soft Matter Conference, Grenoble, France, September 12-16, 2016, p. P02-139

## Микроволновое инициирование реакций $H_2S$ с алкилзамещенными циклоалканами $C_5$ , $C_6$

*Шинкарь Е.В., Анисимова Е.Э., Захаров А.Д., Берберова Н.Т.*

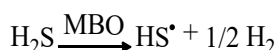
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Татищева 16, Астрахань, 414056; эл. почта: elenshin@rambler.ru

Применение микроволнового излучения является одним из современных и перспективных направлений поиска новых, более экономичных путей синтеза органических соединений. Нагрев в условиях микроволнового облучения (МВО) отличается высокой скоростью взаимодействия веществ и большой эффективностью. Использование энергии микроволн позволяет значительно увеличить выход целевых продуктов реакций и способствует повышению их селективности.

Количество примеров введения атома серы в структуру инертных незамещенных и алкилзамещенных циклоалканов  $C_5$ ,  $C_6$  незначительно, а способы прямой SH-функционализации данного класса соединений с участием  $H_2S$  практически отсутствуют. Однако, продукты тиолирования циклоалканов  $C_5$ ,  $C_6$  находят широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. Особенно значима их роль как составляющих лекарственных препаратов широкого спектра действия и лечебных косметологических средств.

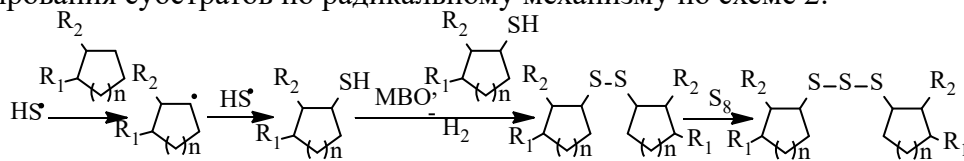
Разработанный нами ранее способ редокс-активации  $H_2S$  в реакциях с циклоалканами  $C_5$ - $C_8$  позволил провести реакцию тиолирования субстратов по радикальному механизму в мягких условиях ( $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1\text{ атм.}$ ) [1-4]. В результате получены соответствующие циклоалкантиолы (RSH) с выходом 54-68% (в зависимости от природы исходного субстрата). Продолжительность электросинтеза варьировалась от 0,5 до 4 ч и значительно влияла на состав смеси продуктов реакции, который изменялся ввиду дальнейших электрохимических превращений RSH при потенциале проведения электролиза.

Для увеличения скорости взаимодействия  $H_2S$  с алкилзамещенными циклоалканами **I-IV**, что явилось главной целью настоящих исследований, в работе предложен способ генерирования тиольного радикала в условиях МВО по схеме 1:



(1)

Следовательно, микроволновое инициирование реакции  $H_2S$  с соединениями **I-IV** (при мольном соотношении 5:1) заключается в гомолизе связи S-H в молекуле реагента, что благоприятствует реакции тиолирования субстратов по радикальному механизму по схеме 2:



(2)

$n=1$ ,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=H$  (**I**);  $n=2$ ,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=H$  (**II**);  
 $n=2$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $R_2=H$  (**III**);  $n=2$ ,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=CH_3$  (**IV**).

Циклоалкантиолы подвергаются гомолизу под действием микроволн, что ведет к образованию соответствующих симметричных дисульфидов (RSSR), обладающих высокой биологической активностью. Продукты ди- и полимеризации тиольных радикалов легко превращаются в элементную серу, обеспечивающую синтез органических трисульфидов ( $RS_3R$ ) на основе RSSR. Серосодержащие продукты исследуемых реакций идентифицированы методами циклической вольтамперометрии, газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

В рамках исследования определена зависимость реакционной способности циклоалканов

**I-IV** при взаимодействии с  $H_2S$  в условиях микроволновой активации от ряда факторов (мощность МВО (420, 560, 700 Вт), продолжительность МВО (3-20 мин), природа субстрата). На примере реакции  $H_2S$  с метилциклогексаном рассмотрено влияние времени МВО на соотношение полученных циклоалкантиолов и неорганических полисульфанов (табл.1).

**Таблица 1** – Зависимость соотношения выхода продуктов реакции  $H_2S$  с метилциклогексаном от времени МВО (W – 700 Вт)

Соединение	Время МВО, мин		
	5	15	20
	Соотношение продуктов реакции		
<b>RSH</b>	1	1,7	3,4
<b><math>H_2S_n</math> (n=3-5)</b>	1	2,8	5,8

Скорость образования  $H_2S_n$  при максимальном из выбранных значений мощности МВО (700 Вт) значительно выше, чем продукта тиолирования соединения **II**. Этот факт с позиций кинетического и термодинамического контроля подтверждает высокую вероятность стадии димеризации тиольных радикалов по сравнению с реакцией тиозамещения в цикле. Однако, путем снижения мощности МВО возможно улучшить эффективность синтеза циклоалкантиолов за счет уменьшения выхода неорганических сульфидов и снижения скорости превращения RSH в RSSR и  $RS_3R$ .

Установлено, что выход продуктов тиолирования циклоалканов зависит от степени замещенности субстрата (**II** – 11,7%; **IV** – 21,8%), размера алкильного заместителя в цикле (**II** – 11,7%; **III** – 16,6%), продолжительности МВО (**II** – 5,8% (5мин); 11,7% (8мин)) и мощности МВО (**II** – 25,2% (700 Вт), 7,4 (560 Вт)). Состав смеси целевых продуктов реакций  $H_2S$  с циклоалканами (на примере соединения **II**) в рассматриваемых условиях также варьируется в зависимости от мощности и продолжительности МВО (табл. 1).

**Таблица 2** – Выход продуктов тиолирования метилциклогексана с участием  $H_2S$  при различной продолжительности реакции (W – 560Вт)

Соединение	Время МВО, мин		
	16	32	48
	Выход серосодержащих продуктов реакции, %		
<b>RSH</b>	7,4	8,6	9,3
<b>RSSR</b>	13,1	19,4	27,2
<b><math>RS_3R</math></b>	23	28,2	28,8

Таким образом, нами разработан новый способ микроволновой активации сероводорода при взаимодействии с алкилзамещенными циклоалканами  $C_5$ ,  $C_6$ , позволяющий получать широкий спектр практически полезных органических производных серы.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-00967)**

Публикации по гранту

- [1] Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических производных серы : монография / Н. Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов, А. В. Охлобыстина. – Ростов н/Д : Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 260 с. – Ил.: 30. Табл.: 29. Библиогр.: 588 названий. (Печать 07.2016)
- [2] Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Пашенко К.П., Доклады АН, 2015, 465, № 6, 683 (doi: 10.7868/S086956521536013X).
- [3] Shinkar' E.V., Shvetsova A.V., Sediki D.B., Berberova N.T., Russ. J. Electrochem., 2015, 51, № 11, 1046 (doi: 10.1134/S1023193515110178).
- [4] Berberova N.T., Shinkar E.V., Smolyaninov I.V., Abdulaeva V.F., Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85, № 4, 998 (doi: 10.1134/S1070363215040416).



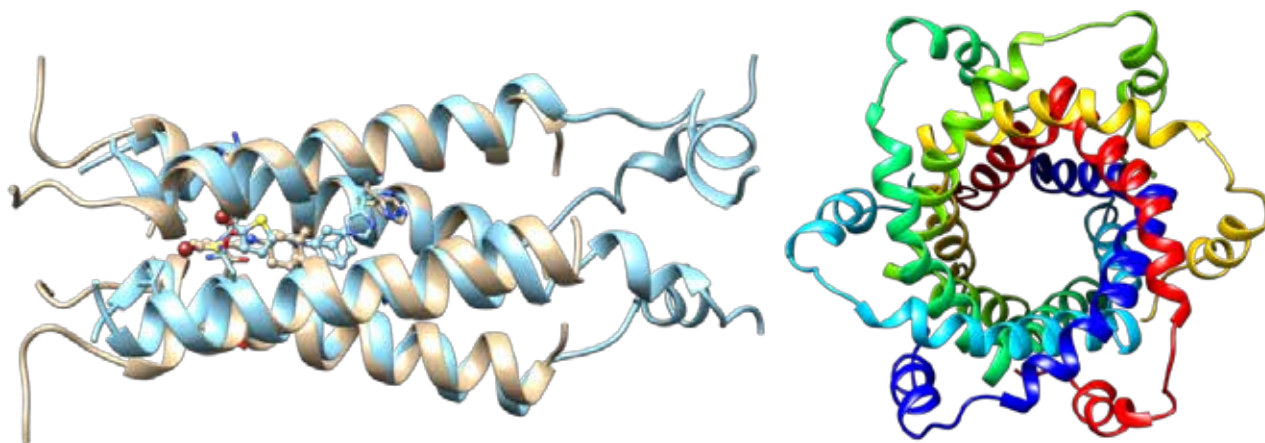
## Дизайн новых ингибиторов ионных каналов вирусов гриппа и гепатита С

Климочкин Ю.Н.<sup>1</sup>, Ширяев В.А.<sup>1</sup>, Палюлин В.А.<sup>2</sup>, Радченко Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, эл. почта: orgchem@samgtu.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3

В последнее время в печати все чаще встречаются сообщения об появлении новых резистентных штаммов вирусов. Одними из наиболее изученных и опасных вирусов являются вирусы гриппа и гепатита С. Их общая черта заключается в наличии на их поверхности особых белков – ионных каналов, которых ответственны за проведение малых молекул или ионов внутрь вирусной частицы. Вместе с этим работа немутантных каналов М2 вируса гриппа и р7 вируса гепатита С блокируется амантадином. Это открывает широкие возможности для создания новых лекарственных препаратов для лечения заболеваний, вызванных мутантными штаммами вируса гриппа и гепатита С на основе соединений, содержащих каркасный фрагмент.



**Рис. 1.** Оптимизированные структуры ионного канала М2 вируса гриппа (слева) и р7 канала вируса гепатита С (справа).

В рамках настоящего проекта был проанализирован большой объем информации по современным разработкам противовирусных препаратов [1], который показал современные тенденции поиска новых препаратов - создание соединений с каркасом отличным от адамантанового и сочленение остатка адамантана с одним или несколькими гетероциклами. Была проведена работа по отработке подходов к синтезу подобных соединений через N-адамантилированные пиридины [2],  $\alpha$ -имино производные 1-адамантилуксусной кислоты [3], кетонитрилы адамантанового ряда [4], а также разработан удобный метод введения аминогруппы в адамантановый каркас [5]. Для выбора соединения-лидера было проведено компьютерное моделирование ионных каналов М2 вируса гриппа [6] и р7 вируса гепатита С. Проведен молекулярный докинг более 1000 сгенерированных структур к мутантным ионным каналам, в результате которого отображены по 20 соединений лидеров.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00084.

Публикации по гранту

[1] Климочкин Ю. Н., Ширяев В. А., Леонова М. В., Известия АН. Сер. хим., 2015, 7, 1473

[2] Shadrikova V. A., Golovin E. V., Shiryayev V. A., Baimuratov M. R., Rybakov V. B., Klimochkin Y. N., Chem. Heterocycl. Compd., 2015, V. 51, №10, p. 891–898 (doi: 10.1007/s10593-015-1792-4)

[3] Reznikov A. N., Martynova N. A., Sibiryakova A. E., Klimochkin Yu. N., Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85, 9, 2024 (doi: 10.1134/S1070363215090029)

[4] Ширяев А. К., Беленькая Р. С., Ширяев В. А., Рыбаков В. Б., Климочкин Ю. Н., Известия АН. Сер. хим., 2015, 12, 2966

[5] Леонова М.В., Скоморохов М.Ю., Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н., Журн. Орг. Хим., 2015, 51, 12, 1737

[6] Klimochkin Y.N., Shiryayev V.A., Petrov P.V., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Curr. Comput. Aided Drug. Des., 2016, 12(2), 154, (doi: 10.2174/1573409912666160505113408)

## Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu-Ti под действием высокоэнергетической механической обработки

*Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д.*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),  
Черноголовка, Россия, эл. почта: n.f.shkodich@mail.ru

Интерес к аморфным металлическим сплавам возник после того как, в 1960 году группой исследователей во главе с профессором Дювезом впервые путем быстрой закалки жидкого сплава Au-Si до температуры быстрого азота был получен металлический сплав с аморфной структурой. Оказалось, что формирование аморфной структуры в металлах и сплавах приводит к существенному изменению их механических, электрических, магнитных и других свойств.

Аморфные металлические материалы обладают уникальным сочетанием свойств, которое невозможно получить в кристаллических материалах. К ним относятся высокая механическая прочность, коррозионная и радиационная стойкость, особые электрические и магнитные свойства. Этим объясняется широкое использование аморфных материалов в современных промышленных технологиях (одних лишь аморфных сплавов выпускается более 100000 тонн в год) и непрерывно возрастающий интерес к научному исследованию процессов образования аморфных структур и их перехода в кристаллическое состояние.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования эволюции структурно-фазовых превращений в системе Cu-Ti под действием высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО). Время механического размола варьировалось от 1 до 30 минут. По данным СЭМ на ранних стадиях ВЭМО происходило формирование слоистой структура материала, состоящей из чередующихся слоев исходных Cu и Ti. Более продолжительная механическая обработка приводила к распаду ранее образовавшихся слоев разнородных металлов и микроструктура материала выглядела однородной.

По данным рентгеноструктурного анализа процесс ВЭМО приводил к уширению и снижению интенсивностей дифракционных пиков Cu и Ti. После 20 минут механической обработки на рентгенограмме наблюдалось аморфное гало, доля аморфной структуры в материале составила 93%. При ВЭМО более 20 минут на рентгенограммах наблюдался рост кристаллической фазы продукта CuTi.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) был исследован аморфно-кристаллический переход в порошковых смесях Cu-Ti с разной продолжительностью ВЭМО. Для смеси Cu-Ti с аморфной структурой на кривой ДСК наблюдался экзотермический пик при температуре ~ 353 °С, что соответствует образованию кристаллического CuTi.

Представленные результаты могут быть использованы для получения консолидированных аморфных сплавов с уникальным комплексом свойств.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10431.

## Разработка эффективных катализаторов полимеризации циклических эфиров с целью создания материалов конструкционного и биомедицинского назначения

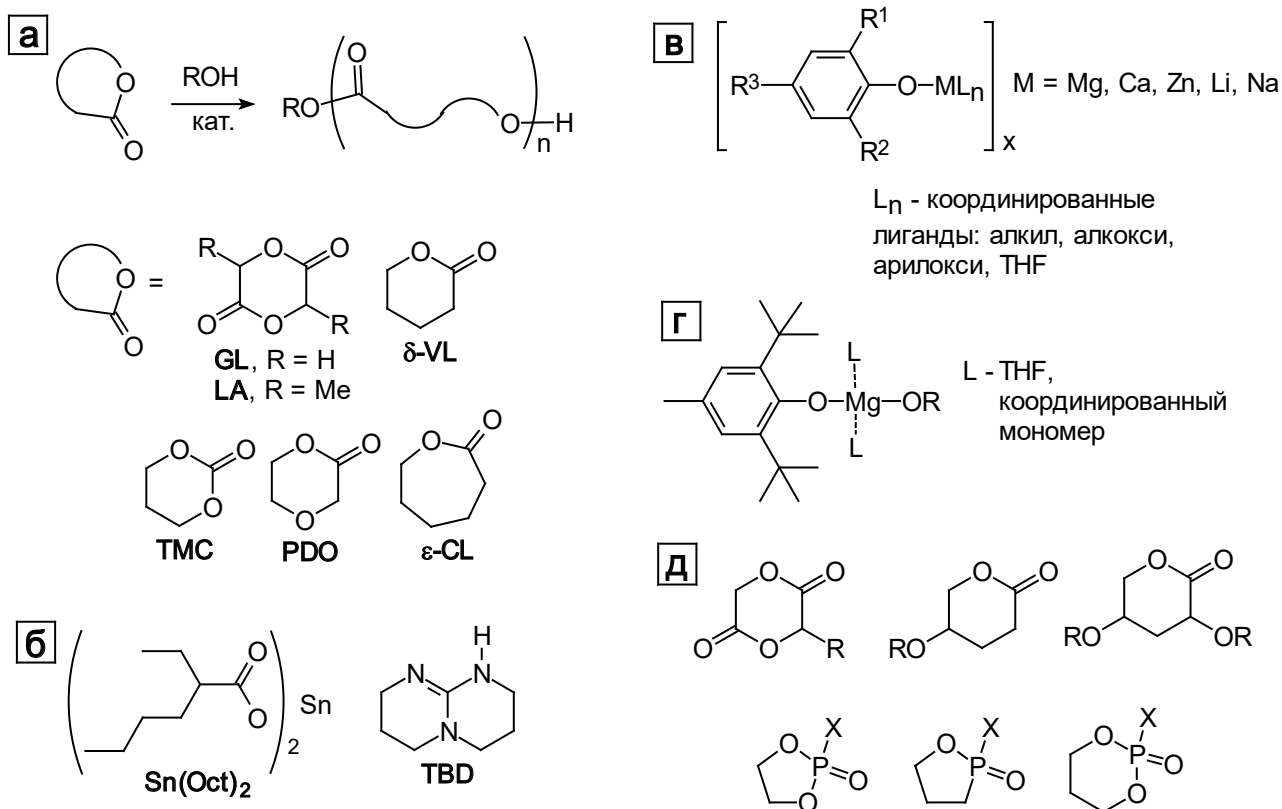
Шляхтин А.В.<sup>1</sup>, Богородский С.Э.<sup>2</sup>, Бухарова Т.Б.<sup>3</sup>, Дунаев А.Г.<sup>2</sup>, Кротова Л.И.<sup>2</sup>,  
Нифантьев И.Э.<sup>1</sup>, Ивченко П.В.<sup>1</sup>, Попов В.К.<sup>2</sup>, Тавторкин А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, г. Москва, 119991; эл. почта: shlyahtinav@mail.ru

<sup>2</sup>Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, ул. Пионерская, 2, г. Москва, 142190

<sup>3</sup>ФБГНУ "Медико-генетический научный центр" РАН, ул. Москворечье, д.1, г. Москва, 115478

Биоразлагаемые полимеры, получаемые полимеризацией с раскрытием цикла (ПРЦ, рис. 1а) циклических эфиров, находят использование в качестве конструкционных материалов (замена полиолефинов, 3D-печать), а также имеют широчайшие перспективы биомедицинского применения (доставка лекарств, тканевая инженерия, хирургия и др.). Область применения биоразлагаемых полимеров обуславливает жесткие требования к катализаторам ПРЦ – низкая токсичность и высокая активность, позволяющая проводить реакцию в мягких условиях. Разработка высокопроизводительных, нетоксичных катализаторов, создание полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, микроструктурой и механическими свойствами, полимеров с регулируемой гидрофильностью, а также полимеров, содержащих реакционноспособные группы, позволяющие "программировать" скорость разложения *in vitro* и *in vivo* - задачи, стоящие перед исследователями на современном этапе.



**Рис. 1.** Полимеризация с раскрытием цикла и основные мономеры (а). Основной промышленный ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) и эффективный органический (TBD) катализаторы ПРЦ (б). Перспективный класс катализаторов ПРЦ (в). Моно-ВНТ комплексы магния (г). Перспективные типы циклических мономеров (д).

С целью решения этих задач нами выполнены исследования, посвященные дизайну эффективных катализаторов ПРЦ, призванных заменить токсичный и малоактивный октаноат олова (II)  $\text{SnOct}_2$  (рис. 1б) и превосходящих по производительности наиболее активные органокатализаторы, например, 1,3,5-триазабицикло[4,4,0]дец-5-ен (TBD) (рис. 1б).

В качестве перспективных катализаторов ПРЦ рассматриваются комплексы нетоксичных металлов (Mg, Zn, Ca, Li, Na) с различными замещенными фенолами (рис. 1в). Первыми представителями полученных нами катализаторов являются 1:1 комплексы магния со стерически затрудненным 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (butylated hydroxytoluene, BHT) [1]. Эти комплексы (рис. 1г) продемонстрировали высокую производительность в полимеризации DL-лактида,  $\epsilon$ -капролактона и  $\omega$ -пентадекалактона, многократно превосходя как  $\text{SnOct}_2$ , так и TBD. Экспериментальные [1] и теоретические [2] исследования позволили сделать выводы о наиболее вероятном механизме реакции ПРЦ с участием BHT-магниевых комплексов. В ходе работы синтезирован ряд комплексов Mg, Zn, Ca, Li и Na, исследованы их молекулярное строение и реакционная способность. Для BHT-комплексов выполнено квантово-химическое моделирование механизма реакции, результаты которого коррелируют с экспериментом. С целью получения материалов с регулируемой гидрофильностью и стабильностью синтезирован ряд новых мономеров (рис. 1д) и полимеры на их основе, свойства которых изучены с использованием современных физико-химических методов.

Проведено сравнительное исследование свойств поли-DL-лактидов и поли- $\epsilon$ -капролактонов, синтезированных с использованием BHT-магниевых комплексов и TBD, а также их сопоставление с коммерчески доступными “medical grade” аналогами Purasorb (Purac Biochem bv, Нидерланды). Показано, что вновь полученные полимеры имеют меньшие значения полидисперсности, что делает их поведение в биологически активных средах более предсказуемым.

Изучены процессы формирования биорезорбируемых матричных структур из полилактидных образцов различной молекулярной массы для тканевой инженерии методом их пластификации с последующим вспениванием в атмосфере сверхкритического диоксида углерода, а также получения полимерных микрочастиц-носителей лекарственных препаратов методом PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions).

Проведен анализ цитосовместимости образцов матриц на основе разрабатываемых материалов. С помощью МТТ-теста выявлено отсутствие цитотоксического действия всех исследуемых материалов на мультипотентные стромальные клетки (МСК) человека. Показана способность матриц, полученных на основе исследуемых материалов, поддерживать клеточную адгезию. Результаты исследования свидетельствуют о высокой цитосовместимости матриц на основе разрабатываемых материалов.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10344.**

Публикации по гранту

[1] Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Tavtorkin A.N., Ivchenko P.V., Churakov A.V., Catal. Commun., 2016, в печати.

[2] Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., Шляхтин А.В., Иванюк А.В., Высокомол. Соед., 2016, в печати.

## Кремнийорганические сополимеры - модификаторы поверхности покрытий на основе эпоксидных смол

*Шрагин Д.И.<sup>1,2</sup>, Городов В.В.<sup>2</sup>, Солдатов М.А.<sup>2</sup>, Перцин А.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Вавилова, 28, 119334, г. Москва, 119991, ГСП-1;

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 эл. почта: dshragin@mail.ru

Химическая модификация поверхности различных материалов широко используется для направленного изменения их поверхностных свойств при сохранении практически неизменными объемных свойств. В подавляющем большинстве случаев методы химической модификации основаны на реакции поверхности с химически активными молекулами. Гораздо менее распространенным является подход, при котором поверхность модифицируется «изнутри», путем диффузии отдельных компонентов материала к поверхности. Примером модификации поверхности «изнутри» является поведение смеси раствора или расплава полимера с амфифильными сополимерами, обладающими ограниченной совместимостью с модифицируемым полимером. Со временем в такой системе, по мере удаления растворителя или охлаждения расплава, несовместимые с полимером фрагменты будут стремиться мигрировать на поверхность, а совместимые фрагменты остаются в полимере и, таким образом, поверхность покрытия будет обогащена модифицирующим сополимером [1].

Настоящий проект направлен на создание антифрикционных покрытий на основе эпоксидных смол путем формирования на их поверхности тонкого слоя олигомерных фторированных олигомеров в виде молекулярных щеток. В качестве таких добавок предполагается использовать фторсодержащие кремнийорганические сополимеры, имеющие ограниченную совместимость с эпоксидной матрицей.

В рамках настоящего проекта были синтезированы фторсодержащие силоксановые сополимеры различной архитектуры (линейные и разветвленные), с различным содержанием фторированной компоненты и различным характером ее распределения по цепи сополимера (статистические и блок-сополимеры) с молекулярными массами от 1500 до 10000. Отработаны условия синтеза, позволяющие получать модификаторы с выходом до 95%.

Подобраны растворители и условия получения модифицированных эпоксидных покрытий. Методами РФЭС показано существенное обогащение поверхности образца фторированным модификатором по сравнению с объемом материала. Установлено влияние концентрации модификатора и его структуры на состав поверхности модифицированной эпоксидной смолы [1, 2].

Продемонстрирована возможность успешного применения синтезированных модификаторов для снижения коэффициента трения композиций на основе эпоксидных смол.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00061.**

Публикации по гранту

[1] М.А. Солдатов, А.В. Наумкин, А.Ю. Переяславцев, О.А. Серенко, А.И. Перцин, Известия АН. Сер. хим., 2016, №4, 1116.

[2] А. В. Наумкин, М. А. Солдатов, Д. Р. Стрельцов, А. Ю. Переяславцев, И. О. Волков, А. И. Перцин, Известия АН. Сер. хим., 2016, №4, 1072.

## Плавление при охлаждении в поли (бис-алкокси) фосфазенах

*Щербина М.А., Папков В.С., Чвалун С.Н.*

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
ул. Профсоюзная 70, г. Москва, 117393; эл. почта: max.shcherbina@gmail.com

Гребнеобразные поли(бис-алкокси) фосфазены  $[-(\text{RO})_2\text{P}=\text{N}-]_n$  (ПАФ) являются уникальными объектами для исследования влияния размера объемных боковых заместителей на термодинамику и кинетику развития высокоэластической деформации в гибкоцепных полимерах, поскольку посредством полимераналогичных превращений полидихлорфосфазена можно получать подобные по химической структуре высокомолекулярные полимеры с различной длиной и конфигурацией боковых алкильных групп, проявляющие широкий диапазон внутримолекулярного стерического взаимодействия. Дополнительный интерес к изучению высокоэластических свойств ПАФ связан с особенностями их фазового поведения, состоящих в способности некоторых из них (в частности поли(бис-бутоксифосфазена) образовывать мезоморфные фазы, которые проявляют необычный переход в аморфное состояние при понижении температуры.

Такой эффект был теоретически предсказан в 1903 году, когда Густав Таммае предположил возможность плавления при охлаждении вещества (Рисунок 1). Однако лишь в девяностых годах прошлого столетия такие материалы были обнаружены на практике. Целью настоящей работы явилось исследование структурных особенностей такого перехода, а также их зависимость от химической структуры полимера.

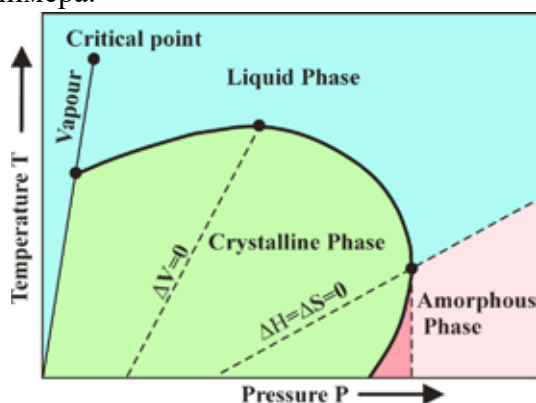


Рисунок 1. Общая фазовая диаграмма Таммана [1]. Красный цвет соответствует области плавления при охлаждении.

Было показано, что поли(бис-алкоксифосфазены) с длиной боковых заместителей в три, четыре или пять атомов углерода формируют двумерную гексагональную колончатую ротационную мезофазу, которая переходит в изотропное состояние как при повышении температуры, так и при ее понижении до  $\sim 240\text{K}$ . Последний эффект выражается в потере дальнего порядка, соответствующей обратимому исчезновению рефлексов 11 и 20 колончатой фазы, а также в значительном скачкообразном увеличении полуширины рефлекса 10. Проведенное моделирование позволяет предположить возможный молекулярный механизм реализации эффекта Таммана в гребнеобразных поли(бис-алкокси)фосфазенах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-01402).

## Синтез и трансформация пероксидов под действием солей металлов переменной валентности. Моделирование механизма антипаразитарного действия

Ярёменко И.А., Шарипов М.Ю., Никишин Г.И., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991; эл. почта: ivan-yaremenko@mail.ru

Разработан метод селективной трансформации трициклических монопероксидов под действием солей железа (II) в 2-гидрокси-1,5-дикетоны с выходом до 92%. Такая высокая селективность трансформации является неожиданной для соединений, структурная сложность которых предполагает несколько путей распада. Трициклические монопероксиды селективно и с высоким выходом получают из разветвленных  $\beta,\delta$ -трикетонов, исходными соединениями для которых являются  $\beta$ -дикетоны и метил винил кетон. Таким образом, предложен первый пример окислительного деацилирования  $\beta$ -дикетонов для получения  $\alpha$ -гидроксилированных кетонов (схема 1).

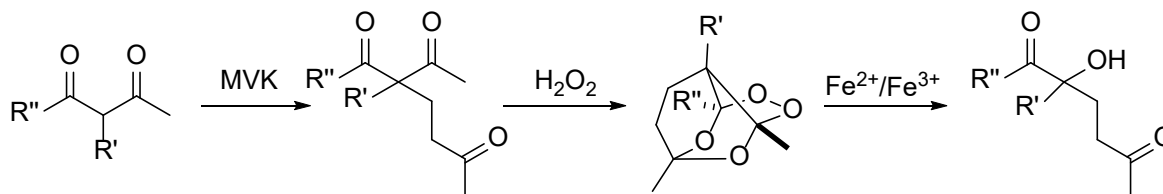


Схема 1. Синтез трициклических монопероксидов и их трансформация.

Трансформация пероксидов под действием  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  вносит вклад в понимание некоторых стадий антипаразитарного действия пероксидов. Предполагается, что реакция пероксидного фрагмента с  $Fe^{2+}$ -гем отвечает за антишистосомную и противомаларийную активность пероксидов. На схеме 2 представлен возможный путь трансформации трициклических монопероксидов под действием  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , которые обладают высокой антишистосомной активностью.

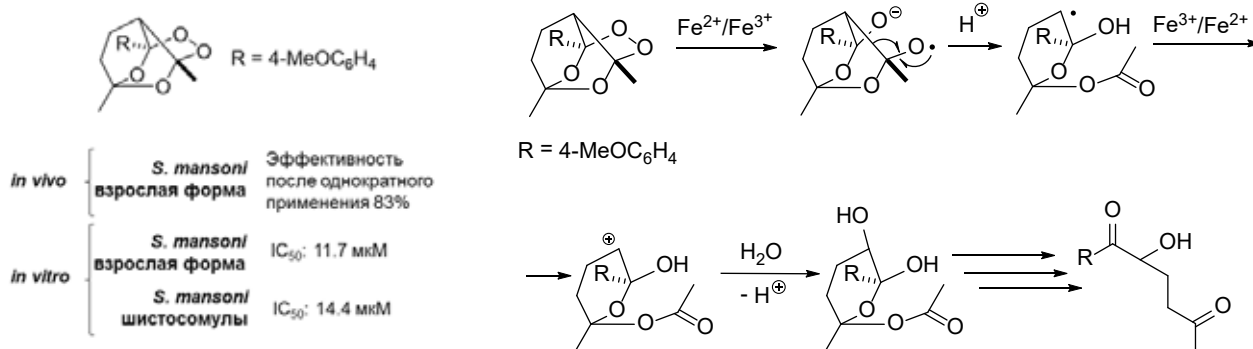
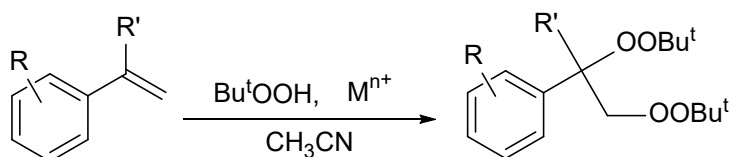


Схема 2. Возможный путь трансформации трициклических монопероксидов под действием  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Кроме этого, найдены условия синтеза, при которых протекает селективное окисление *трет*-бутилгидропероксидом стиролов с образованием вицинальных биспероксидов в присутствии комплексов переходных металлов: марганца или кобальта. Несмотря на большое количество элементарных стадий в этой реакции, весь процесс биспероксидирования проходит с хорошим выходом, до 75% (схема 3).



**Схема 3.** Каталитическая реакция стиролов с *tert*-бутилгидропероксидом при участии соединений металлов переменной валентности.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00150.

Публикации по гранту

[1] Terent'ev A.O., Pastukhova Z.Yu., Yaremenko I.A., Novikov R.A., Demchuk D.V., Bruk L.G., Levitsky D.O., Fleury F., Nikishin G.I. Tetrahedron, 2016, 72, 3421 (doi: 10.1016/j.tet.2016.04.054).

[2] Terent'ev A.O., Sharipov, M.Yu., Krylov, I.B., Gaidarenko, D.V., Nikishin, G.I. Org. Biomol. Chem., 2015, 13, 1439 (doi: 10.1039/C4OB01823K).



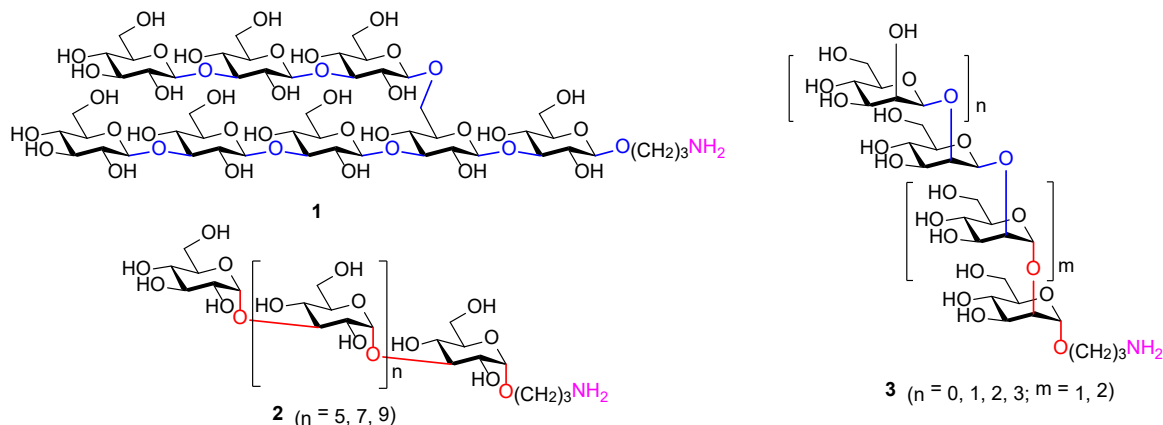
## Синтез олигосахаридных лигандов, родственных углеводным антигенам клеточной стенки патогенных дрожжевых и плесневых грибов

Яшунский Д.В., Комарова Б.С., Карелин А.А., Цветков Ю.Е., Нифантьев Н.Э.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991.  
Электронная почта: yashunsky1959@yandex.ru

Доля грибковых инфекций в общей структуре госпитальных инфекционных заболеваний в последние десятилетия постоянно возрастает. Основными этиологическими факторами этих заболеваний являются дрожжевые грибы рода *Candida*, прежде всего *C. albicans*, и плесневый грибок *Aspergillus fumigatus*. Клеточная стенка грибов первой вступает во взаимодействие с организмом хозяина и отвечает за адгезию, антигенную специфичность и межклеточные взаимодействия. Синтетические олигосахариды, представляющие фрагменты полисахаридных антигенов клеточной стенки патогенных грибов, являются незаменимыми инструментами для изучения биологической роли, биосинтеза и антигенных свойств этих полисахаридов, генерации специфических антител, разработки экспресс-диагностикомов грибковых инфекций и противогрибковых вакцин.

В настоящем сообщении будет представлен синтез серии олигосахаридов, отвечающих фрагментам полисахаридных поверхностных антигенов патогенных грибов *C. albicans* и *A. fumigatus*. Разветвленный октасахарид **1** соответствует фрагменту  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-глюкана, основного структурного полисахарида клеточной стенки грибов, а линейные  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3)-глюкана, важного компонента клеточной стенки *A. fumigatus*. Манноолигосахариды **3**, содержащие  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)- и  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-связанные олигоманнозидные блоки, соответствуют структуре так называемого кислотоустойчивого  $\beta$ -маннана грибов рода *Candida*.



Всесинтезированные олигосахариды содержат на восстанавливаемом конце 3-аминопропильную спейсерную группу, с помощью которой можно проводить конъюгацию с метками, белками и синтетическими полимерными носителями, иммобилизацию на твердой поверхности и др. с образованием биомолекулярных систем различных типов [1].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-50-00126.

[1] V. P. Ananikov, K. I. Galkin, M. P. Egorov, A. M. Sakharov, S. G. Zlotin, E. A. Redina, V. I. Isaeva, L. M. Kustov, M. L. Gening, N. E. Nifantiev, Mendeleev Commun., 26 (2016) 365-374 (doi: 10.1016/j.mencom.2016.09.01).

## Исследование структурных особенностей углеродных нанотрубок, допированных азотом

Подъячева О.Ю.<sup>1,2</sup>, Свинцицкий Д.А.<sup>1,2</sup>, Ефимова О.С.<sup>1,2</sup>, Субоч А.Н.<sup>2</sup>, Черепанова С.В.<sup>2</sup>, Стонкус О.А.<sup>1,2</sup>, Романенко А.И.<sup>3</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Советский проспект 18, г. Кемерово, 650000

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>Институт неорганической химии СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск,

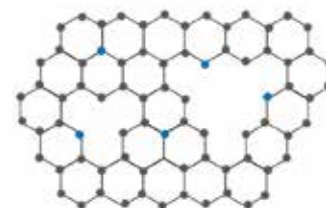
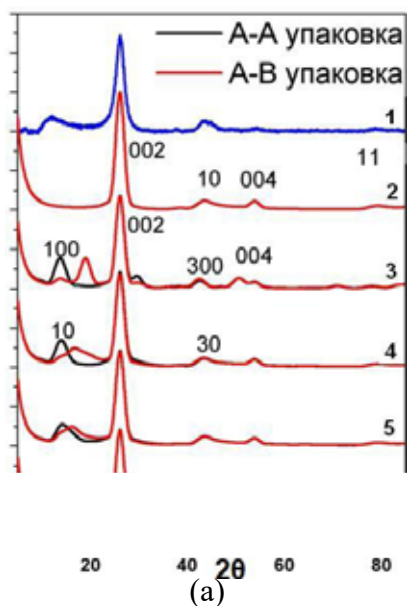
Углеродные наноматериалы, допированные азотом (N-УНМ), в последнее время представляют большой интерес благодаря своим особым физико-химическим и функциональным свойствам. Ранее было показано, что N-УНМ при их использовании в качестве носителей катализаторов способны уменьшать размер нанесенных частиц металлов до субнанометровых значений, а также их электронное состояние, изменяя при этом каталитические свойства металлических частиц. В настоящее время известны различные типы N-УНМ (N-углеродные нановолокна, N-углеродные нанотрубки, N-нанопроволоки, N-наностержни, N-активированный углерод, N-графен и т.д.), отличающиеся по своим структурным и текстурным свойствам. В рамках настоящего проекта был разработан способ каталитического синтеза углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ), с использованием простых смесей и исследованы структурные особенности N-УНТ.

N-УНТ были получены разложением смеси этилена и аммиака на Fe-Ni катализаторе при температурах 600 – 700°C. Концентрация аммиака в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> смеси варьировалась от 0 до 75 об. %. Снимки ПЭМ показали, что N-УНТ представляют собой бамбукоподобные трубки, состоящие из многостенных углеродных нанотрубок с регулярными внутренними многослойными перегородками. На основании данных EELS о содержании азота в стенках и перегородках трубок сделан вывод о равномерном распределении азота в синтезированных N-УНТ.

По данным РФЭС количество азота в N-УНТ варьируется от 1.7 до 9.8 ат. % в зависимости от концентрации аммиака в смеси и температуры реакции. Азот в N-УНТ находится в пиридиноподобном (~ 398.5 эВ), пиррольном (~ 399.5 эВ), графитоподобном (~ 401.0 эВ), окисленном (~ 402.5 эВ) и молекулярном (~ 405 эВ) состояниях. Установлено, что изменение условий реакции в значительной степени влияет на относительное количество азота в пиридиноподобном, пиррольном и молекулярном состояниях и практически не влияет на долю азота в графитоподобном и окисленном состояниях.

В спектрах комбинационного рассеяния N-УНТ фиксируется увеличение соотношения  $I_D/I_G$  с повышением содержания азота, что свидетельствует об увеличении дефектности углеродных нанотрубок при их допировании азотом. Показано, что повышение дефектности N-УНТ сопровождается уменьшением их проводимости. На основании данных РФЭС о типах азота в N-УНТ сделан вывод о том, что наблюдаемое уменьшение проводимости связано с образованием дефектов на основе пиридиноподобного азота в структуре N-УНТ.

В спектрах РФА N-УНТ обнаружен сверхструктурный для графита рефлекс при малых углах ~ 12°, который является структурным для фазы нитрида углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, рис. 1 (а). Показано, что такой рефлекс отсутствует на рентгенограммах недопированных УНТ или углеродных нановолокон, допированных азотом, характеризующихся неравномерным распределением азота. Проведено математическое моделирование структуры N-УНТ с использованием структуры g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Использование фазы нитрида углерода и турбостратного разупорядочения графитовых слоев позволило получить расчетную рентгенограмму, идентичную экспериментальной для N-УНТ. На основании полученных результатов предложена модель упорядоченных дефектов синтезированных N-УНТ, представляющая собой кластеры из четырех углеродных вакансий и пиридиноподобного азота, рис. 1 (б).



(б)

**Рис. 1.** (а) Экспериментальная картина РФА 4.8 ат.% N-УНТ, (1) и расчетные модели для турбостратно разупорядоченного графита (2),  $g-C_3N_4$  (АА и АВ - упаковка) без турбостратного разупорядочения (3) и с различной степенью разупорядочения  $g-C_3N_4$  с вектором среднеквадратичных отклонений равному: 4) 0,1, 5) 0,2, 6) 0,3. (б) модель дефектов в структуре N-УНТ (N - синий цвет, С - серый цвет).

Исследована термическая устойчивость обнаруженных упорядоченных дефектов N-УНТ и найдена корреляция между наличием такого типа дефектов и электрической проводимостью N-УНТ.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10043.

Публикации по гранту

[1]. Suboch A.N., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stonkus O.A., Boronin A.I., Chesnokov V.V., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2016, 24, 520 (doi: 10.1080/1536383X.2016.1198331).

## Синтез Pd/C катализаторов на основе различных углеродных нановолокон для селективного гидрирования ацетилена

Чичкань А.С.<sup>1,2</sup>, Михайлова Е.С.<sup>1</sup>, Чесноков В.В.<sup>2,1</sup>, Подъячева О.Ю.<sup>2,1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, просп. Советский, 18, г. Кемерово, 650000,

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090  
эл. почта: AlexCsh@yandex.ru

Этилен является химическим сырьем для получения полимерных материалов. Исходное сырье для таких процессов, как производство полиэтилена и оксида этилена, должно иметь высокую степень чистоты (не более 10 ppm ацетилена). Примесь ацетилена при производстве полимеров является причиной обрыва полимерной цепи и снижения молекулярной массы полимера. Для очистки исходного этилена от примесей ацетилена применяют метод селективного каталитического гидрирования, где наиболее эффективными являются палладиевые катализаторы.

Цель данной работы – исследование влияния структуры углеродных наноматериалов и их допирования азотом на состояние и каталитические свойства нанесенных наночастиц палладия в реакции селективного гидрирования ацетилена.

Углеродные нановолокна (УНВ) были синтезированы методом каталитического разложения пропан-бутановой смеси на Ni-Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а N-УНВ – при разложении аммиак-этиленовой смеси [1-3]. Перед нанесением активного компонента УНВ и N-УНВ обрабатывали в соляной кислоте для удаления остатков катализатора. Нанесение активного компонента осуществляли методом пропитки углеродных нановолокон раствором хлорида палладия.

Реакцию гидрирования проводили в поточном кварцевом реакторе. Исходная реакционная смесь содержала 99,5% этилена и 0,5% ацетилена. Масса образца катализатора, составляла 0,10 г, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/10. В начале проведены каталитические исследования Pd/C образцов с различным содержанием палладия в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Показано, что активность и селективность по целевому продукту соотносятся следующим образом: чем выше содержание палладия, тем выше активность катализатора и ниже его селективность по этилену. В работе было показано, что структура углерода (стопчатая, коаксиально-коническая, коаксиально-цилиндрическая) оказывает влияние на конверсию ацетилена в реакции гидрирования этилен-ацетиленовой смеси. Палладий, нанесенный на УНВ со стопчатой структурой [2, 3], находится в атомарном состоянии и проявляет лучшую селективность по сравнению с другими структурами углерода. Несмотря на невысокую активность 0,08 мас.% Pd/УНВ катализатора повышение температуры реакции до температуре 70°C приводит к полному гидрированию ацетилена, концентрация этана на выходе из реактора составляет 0,7 моль.%.

Введение атомов азота в решетку графита приводит к функционализации инертной поверхности углерода [1]. Атомы палладия стабилизируются на поверхностных азотсодержащих центрах. Допирование углеродных нановолокон атомами азота значительно изменяет каталитические свойства нанесенных наночастиц палладия. Активность катализаторов снижается, но селективность значительно возрастает. Углеродные нановолокна с стопчатой структуры, допированные атомами азота являются наиболее перспективными носителями для разработки катализаторов Pd/N-УНВ для селективного гидрирования ацетилена в этилен – ацетиленовой смеси.

**Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-13-10043.**

Публикации по гранту:

[1] Catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on undoped and nitrogen doped carbon nanofibres in selective hydrogenation of acetylene // Chesnokov V.V., Podyacheva O.YU., Ismagilov Z.R. / Химия в интересах устойчивого развития, Т. 24, № 4, 2016. – С. 521-527.

[2] Разработка катализаторов гидрирования ацетилена на основе различных углеродных наноструктур // В.В.Чесноков, А.С. Чичкань, З.Р. Исмагилов, О.Ю. Подъячева / Сборник тезисов докладов Десятой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, г. Троицк, 6-9 июня 2016. – Троицк: ТИСНУМ, 2016. – С. 493.[3] A.S. Chichkan, V.V. Chesnokov, Z.R. Ismagilov Palladium catalysts modified by copper or silver for acetylene hydrogenation / Catalysis: from science to industry: Proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: from science to industry" / Tomsk State University. – Tomsk: "Ivan Fedorov" publishing, 2016. – P. 52.

## Синтез и свойства ионных жидкостей с силоксановым фрагментом в составе катиона

*Черникова Е.А.,<sup>1</sup> Глухов Л.М.,<sup>1</sup> Красовский В.Г.,<sup>1</sup> Кустов Л.М.,<sup>1</sup> Коротеев А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: chernikova\_e@mail.ru

<sup>2</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Волоколамское шоссе 4, г. Москва, 125993

Разработка нового теплоносителя, предназначенного для использования в качестве рабочего тела бескаркасных холодильников-излучателей космических энергетических установок нового поколения, является одной из наиболее важных задач данного проекта. Особенностью такого теплоносителя, допускающей его применение в открытой системе в условиях глубокого вакуума, является крайне низкое давление насыщенных паров в рабочем интервале температур при сохранении других значимых физико-химических параметров в заданном диапазоне. Можно выделить три наиболее важные и в то же время наиболее трудно совместимые в одном соединении характеристики теплоносителя – это низкое давление насыщенных паров при высоких температурах, высокая термическая стабильность, низкие вязкость и температура плавления. Другими необходимыми качествами являются: радиационная устойчивость, высокие коэффициент излучения, теплоемкость и теплопроводность.

В рамках настоящего проекта выполнен аналитический обзор литературных данных [1], позволяющий считать ионные жидкости (ИЖ) с анионом  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  наиболее перспективными соединениями для решения поставленной задачи. Более того, на сегодняшний день ИЖ являются единственным классом органических соединений, представители которого при низких значениях вязкости в нормальных условиях характеризуются очень низким давлением насыщенных паров (ниже  $10^{-4}$  мм рт. ст.) при температурах выше  $200^\circ C$ . Именно эта особенность делает их особенно привлекательными в качестве теплоносителей, в частности, для работы в условиях открытого космического пространства.

Синтезирован ряд кремнийорганических моно- и дикатионных ИЖ [2, 3], обладающих значительно меньшей летучестью в вакууме при температурах  $200-230^\circ C$  по сравнению с ИЖ, описанными в открытых литературных источниках. Так наименьшее значение испаряемости, измеренное для одной из вышеупомянутых ИЖ, составляет  $0.007$  мг/ч с площади  $1$  см<sup>2</sup> при  $200^\circ C$  в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст., что на несколько порядков ниже по сравнению с испаряемостью 1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имида ( $17.086$  мг/ч с площади  $1$  см<sup>2</sup> в этих же условиях).

В 2014 г. проведен эксперимент с моделью капельного холодильника-излучателя в российском сегменте Международной космической станции [4]. В качестве исследуемого теплоносителя использован 1,2-диметил-3-(1',1',3',3'-тетраметил-3'-фенилдисилоксанил)метил-имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид (рис.1, ИЖ 1). Давление его насыщенных паров, измеренное эффузионным методом Кнудсена составило  $5.2 \cdot 10^{-5}$  и  $1.8 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. при  $195$  и  $210^\circ C$ , соответственно [5].

Наименьшей испаряемостью при высоких температурах обладают дикатионные ИЖ, однако многие из них имеют высокие  $T_{пл}$ . В рамках настоящего проекта удалось получить ряд ИЖ этого типа в жидком состоянии при комнатной температуре, среди которых наиболее перспективной в качестве теплоносителя является обладающая низкой вязкостью (341 сСт) дикатионная ИЖ, содержащая олигомерный диметилсилоксановый фрагмент между двумя катионными центрами (ИЖ 4).

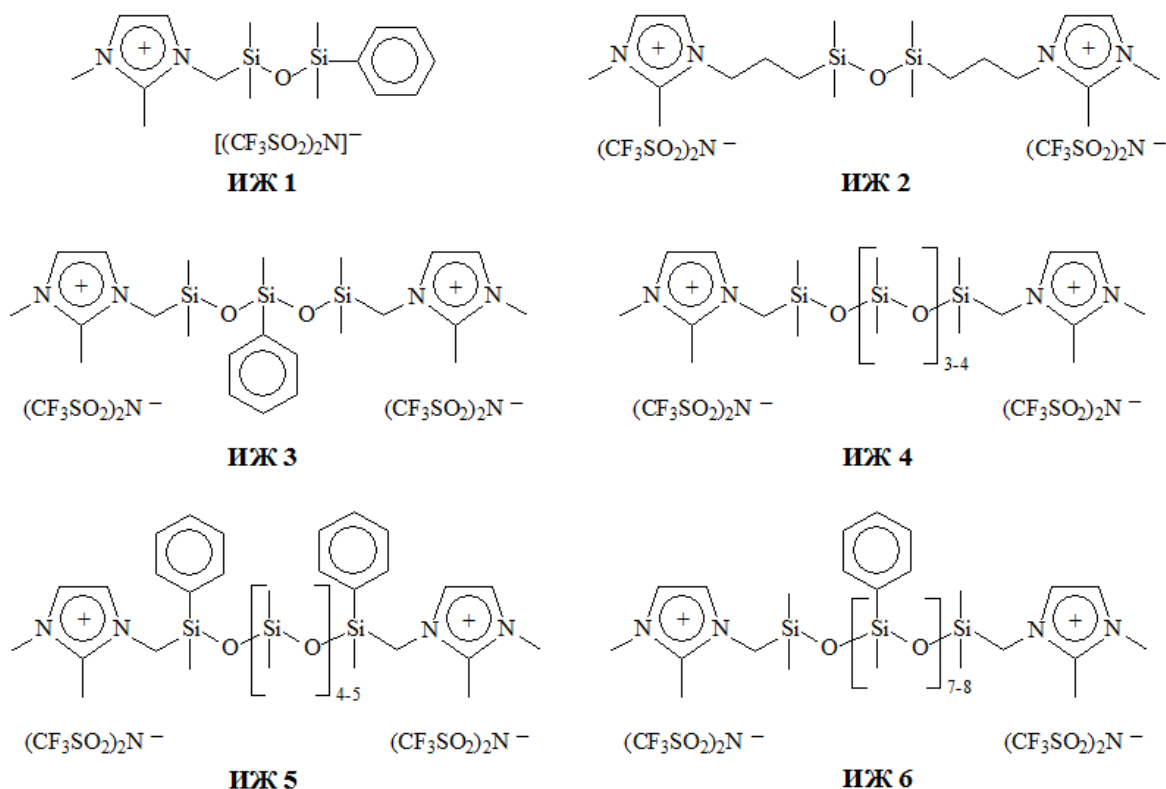


Рис. 1. Структурные формулы ИЖ.

Табл.1. Физико-химические свойства синтезированных ИЖ.

ИЖ	T <sub>разл.</sub>	T <sub>пл.</sub>	Плотность, г/ мл	Вязкость при 30°C, сСт	Испаряемость при 200°C, мг/час, с 1см <sup>2</sup>
1	397	-60	1.33	114	2.55
2	418	32	-	428 (40°C)	0.04
3	397	-53	1.41	626	0.63
4	432	-57	1.36	341	0.48
5	405	-37	1.28	1912	0.24
6	398	-39	1.32	1443	0.96

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-19-00503.

Публикации по гранту

[1] Chernikova E. A., Glukhov L. M., Krasovskiy V. G., Kustov L. M., Vorobyeva M. G., Koroteev A. A., Russ. Chem. Rev., 2015, 84, 875. (doi: 10.1070/RCR4510).

[2] Chernikova E. A., Glukhov L. M., Krasovskiy V. G., Kustov L. M., Koroteev A. A., Russ. Chem. Bull., 2014, 63, 2702. (doi: 10.1007/s11172-014-0802-5).

[3] Glukhov L. M., Krasovskiy V. G., Chernikova E. A., Kapustin G. I., Kustov L. M., Koroteev A. A., Russ. J. Phys. Chem. A. 2015, 89, 2204. (doi: 10.1134/S0036024415120134).

[4] Бондарева Н.В., Глухов Л.М., Коротеев А.А., Красовский В.Г., Кустов Л.М., Нагель Ю.А., Сафронов А.А., Филатов Н.И., Черникова Е.А., Известия РАН. Энергетика., 2015, 4, 130.

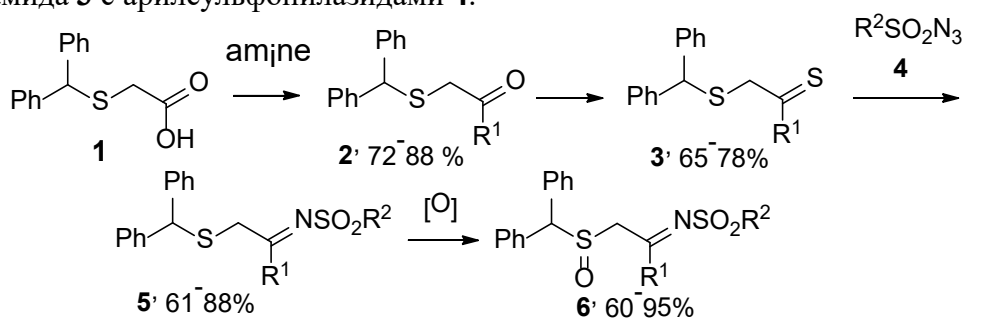
[5] Chilingarov N. S., Medvedev A. A., Deyko G. S., Kustov L. M., Chernikova E. A., Glukhov L. M., Polyakova M. V., Ioutsi V. A., Markov V. Yu, Sidorov L. N. Chem. Phys. Lett., 2016, 657, 8. (doi: 10.1016/j.cplett.2016.05.015).

## Синтез новых *N*-сульфонил- и *N*-гетариламидинов

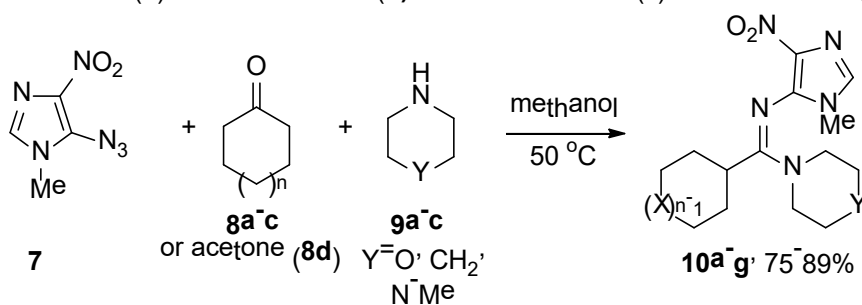
*Галата К.А., Березкина Т.В., Ефимов И.В., Ермакова О.С., Бакулев В.А.*

Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002; эл. почта: hmelevskaya\_kristina@mail.ru

Нами разработан простой метод синтеза новых *N*-сульфонил-2-дифенилметилсульфинилаце тамидинов **6** исходя из бензгидрилсульфанилуксусной кислоты **1**. Ключевая стадия этого метода – реакция тиоамида **3** с арилсульфониламидами **4**.



**2**: **3**: R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub> (**a**), cycloalkylamino (**b**); **5**: R<sup>2</sup> = Ph<sub>2</sub>CHSCH (**c**); **6**: R<sup>2</sup> = Ph<sub>2</sub>CHS(O)CH<sub>2</sub>



*N*-Имидазолилламидины **10** получены трехкомпонентной конденсацией высокоэлектрофильного 5-азидоимдазола **7** с циклическими аминами **9** и кетонами **8**.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 15-13-10031.

Публикации по гранту

[1] Beryozkina T., Bakulev V., Dianova L., Berseneva V., Slepukhin P., Leban J., Kalaba P., Aher N. Y., Ilic M., Sitte H.H., Lubec G., Synthesis, 2016, 48, 1046 (doi: 10.1055/s-0035-1561350).

[2] Efimov I., Beliaev N., Beryozkina T., Slepukhin P., Bakulev V., Tetrahedron Letters, 2016, 57, 1949 (doi: 10.1016/j.tetlet.2016.03.058).

## Влияние неионогенного поверхностно-активного вещества НПАВ-1 на реологию водно-нефтяной эмульсии

*Манауре Д.А.<sup>1,2</sup>, Мачадо Р.А.<sup>2</sup>, Хасанова Г.И.<sup>1</sup>, Волошин А.И.<sup>1</sup>, Телин А.Г.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. Карла Маркса 12, г. Уфа, 450008; эл. почта: manauresalinas@gmail.com,

<sup>2</sup> Venezuelan Institute of Scientific Researches, Caracas 1020-A, San Antonio de los Altos, Miranda State, Bolivarian Republic of Venezuela

По оценкам мировых экспертов, запасы трудноизвлекаемых нефтей в мире превышают 1 трлн. тонн, и в развитых промышленных странах рассматриваются не только как резерв, но и как стратегическое направление развития добычи нефти на ближайшие годы. Россия входит в первую десятку стран с крупнейшими запасами нефти, уступая по этому показателю только государствам Ближнего Востока и Венесуэле.

В настоящей работе изучено влияние неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ-1) на реологию водно-нефтяной эмульсии (ВНЭ), с целью разработки методов регулирования ее вязкости.

Вязкость ВНЭ определяли на ротационном вискозиметре НААКЕ Viscotester iQ. Для изучаемых образцов применяли сдвиговой тест при изменении скорости сдвига в диапазоне 1 до 300 с<sup>-1</sup>.

Анализ кривых зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига показал, что в интервале температур от -10 °С до +50 °С ВНЭ подчиняется закону Ньютона, т.е. эмульсия ведет себя как Ньютоновская жидкость.

В присутствии НПАВ-1 происходит девятикратное снижение вязкости эмульсии (рис.1). Увеличение концентрации 3% НПАВ-1 напротив повышает вязкость ВНЭ, по-видимому, при концентрации выше 3% происходит эмульгирование и стабилизация ВНЭ.

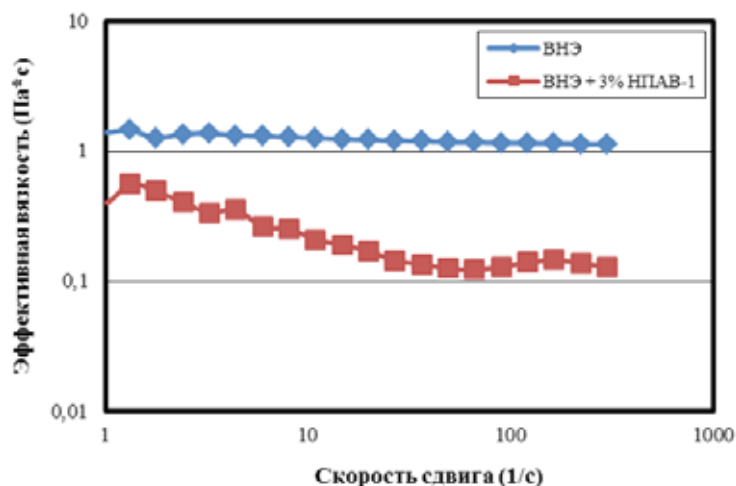


Рисунок 1. Влияние НПАВ-1 на вязкость водно-нефтяной эмульсии

Таким образом, установлены основные закономерности влияния температуры и концентрации поверхностно-активного вещества НПАВ-1 на вязкостные характеристики водно-нефтяной эмульсии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-33-00022).

Публикация по гранту

[1] Манауре Д.А., Мачадо Р.А., Сагадатова Г.И., Телин А.Г., Волошин А.И., Докичев В.А., Сборник тезисов докладов VI Международной научно-практической конференции. 2016. 117.



## Синтез аналогов ингибитора ВИЧ-1 из целлюлозы

Ромашов Л.В., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991;  
эл. почта: romashov@ioc.ac.ru

По данным ВОЗ вирус иммунодефицита человека 1-го типа (ВИЧ-1) и ассоциированный с ним синдром (СПИД) ежегодно являются причиной смерти более миллиона человек. Современные методы борьбы с ВИЧ-1 сводятся к воздействию на пять этапов жизненного цикла вируса: связывание с клеткой хозяина; слияние мембран; обратная транскрипция; внедрение вирусной ДНК в ядро клетки хозяина; расщепление белков вирусной протеазой. Совсем недавно была обнаружена новая терапевтическая мишень для борьбы с ВИЧ-1: ингибирование сборки вирусного капсида. Одним из первых соединений с данным видом противовирусной активности стало соединение CAP-1 (Схема 1).

В данной работе был предложен синтез CAP-1 на основе возобновляемого природного сырья – целлюлозы (Схема 1). Целевое вещество было получено с высоким выходом и охарактеризовано методом РСА.

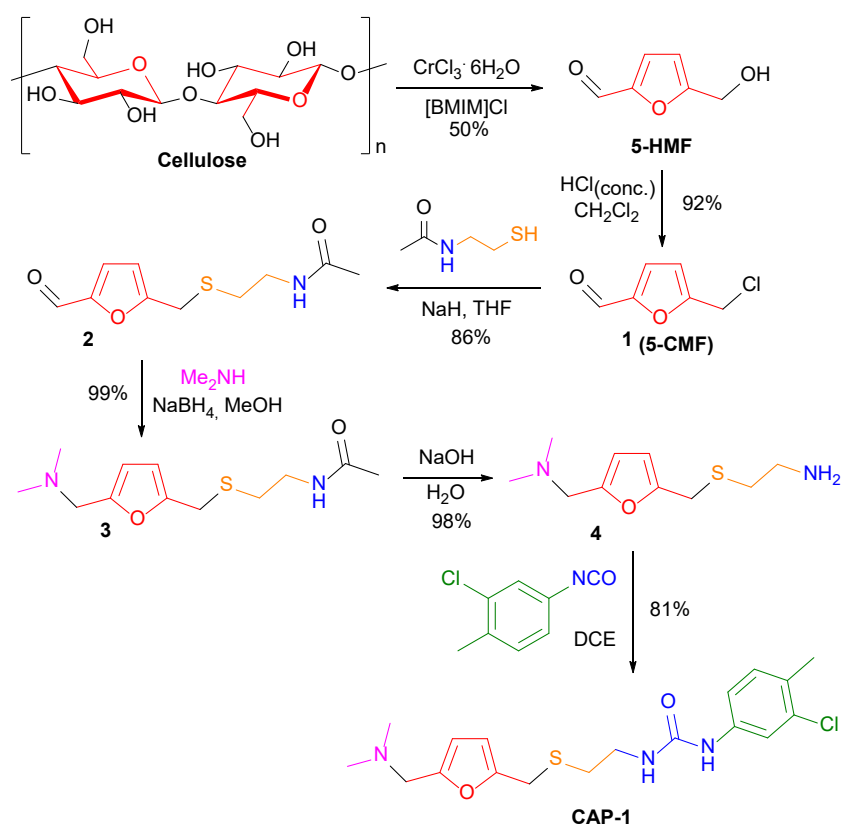
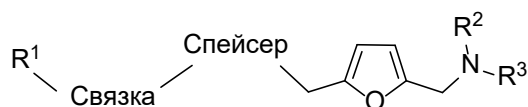


Схема 1. Синтез ингибитора сборки капсида ВИЧ-1 CAP-1 из целлюлозы.

Основной продукт конверсии углеводной биомассы – 5-гидроксиметилфурфурол – рассматриваемый сегодня как соединение-платформа для химической промышленности будущего, оказался ценным промежуточным продуктом в синтезе и позволил получить по аналогичной схеме помимо CAP-1 ряд его структурных аналогов (Таблица 1).

**Таблица 1.** Аналоги CAP-1 полученные на основе 5-гидроксиметилфурфуrolа.



<i>N</i>	<i>R</i> <sup>1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sup>3</sup>	<i>Связка</i>	<i>Спейсер</i>	<i>Выход, %</i>
1	4-метил-3-хлорфенил	Me	Me	мочевина		46
2	Ph	Me	Me	мочевина	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	70
3	Me	Me	Me	амид	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	79
4	1-адамантанометил	Me	Me	мочевина	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	72
5	1-хлор-3-адамантил	Me	Me	мочевина	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	66
7	<i>n</i> -толил	Me	Me	сульфамид	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	75
8	2-нитрофенил	Me	Me	сульфамид	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	65
9	H	циклопропил	H	спирт	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	55
10	<i>t</i> -Bu	Me	Me	карбамат	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	73

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01030.

Публикация по гранту

[1] Romashov L.V., Ananikov V.P., Org. Biomol. Chem., 2016, Advance Article (doi: 10.1039/C6OB01731B)

## Метод определения ионнообменной емкости детонационного наноалмаза

*Юдина Е.Б.<sup>1</sup>, Алексенский А.Е.<sup>1</sup>, Фомина И. Г.<sup>2</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>2</sup>, Вуль А.Я.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Политехническая улица 26, г. Санкт-Петербург, 194021; эл. почта: eleniudina@gmail.com

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991

Как было установлено предыдущими исследованиями детонационного наноалмаза (ДНА), поверхность частиц содержит связанные функциональные группы, взаимодействующие с водой. В процессе поверхностной химической модификации, в частности, были получены частицы ДНА, содержащие поверхностные карбоксильные группы, что придает ДНА свойства аналогичные катионообменной смоле. Это свойство дает возможности для поверхностной модификации (интеркалирования) частицы разнообразными ионами металлов. Нами было впервые обнаружено расслоение раствора ДНА на две фазы, с образованием сгущенной фазы с примерно постоянным содержанием наноалмаза около 3 масс.%. Это явление было использовано для определения концентрации поверхностных функциональных групп на частице ДНА.

В настоящей работе поверхностная модификация осуществлялась замещением водорода поверхностных карбоксильных групп на катион лантаноида в водном растворе. Для приготовления смеси гидрозоля ДНА и соли лантаноидов использовались ацетаты и нитраты Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm. После добавления соли металла в гидрозоль ДНА жидкость разделяется на нижний сгущенный слой и верхний осветленный слой, не содержащий наноалмаза. Полученный коацерват промывался водой до полного удаления избыточных ионов лантаноидов из надосадочной жидкости, что контролировалось индикаторным методом. Содержание лантаноидов в осадке определялось термогравиметрическим методом.

Было обнаружено, что в случае нитратов лантаноидов на одну частицу ДНА приходится  $17,7 \pm 1,2$ , в случае ацетатов –  $25,2 \pm 1,2$  ионов лантаноидов. Такие же значения были найдены при поверхностной модификации наноалмазных частиц механохимическим методом. Полученный результат хорошо воспроизводим, что позволяет утверждать, что на поверхности ДНА адсорбируется детерминированное количество атомов трехвалентного металла.

Образцы модифицированного ДНА исследовались методом ИК-спектроскопии. Было установлено, что нитрат и ацетат ионы полностью удаляются при промывке. Причина такого удивительного различия в количестве адсорбированных атомов пока что не ясна.

Общее количество карбоксильных групп на поверхности частицы наноалмаза, рассчитанное в предположении полной диссоциации, совпадает по порядку величины с оценкой, полученной методом титрования суспензии ДНА раствором  $\text{NaHCO}_3$ .

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00795.

## Неэмпирические расчеты электронной структуры, спектроскопии и магнитных свойств комплексов тяжелых металлов с редокс-активными лигандами

*Грицан Н.П.,<sup>1,2</sup> Дмитриев А.А.,<sup>1,2</sup> Сутурина Е.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, г. Новосибирск, 630090 <sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской Академии Наук, ул. Институтская 3, г. Новосибирск, 630090;  
эл. почта: gritsan@kinetics.nsc.ru

Дизайн, синтез, установление структуры и свойств перспективных функциональных материалов – одно из основных направлений современной химии. Последнее десятилетие отмечено широким внедрением расчетных методов в область функциональных материалов; расчетным путем удастся получить детальную информацию о свойствах материалов, которая часто недоступна для экспериментальных методов исследования. Рассмотренные в данной работе комплексы металлов с редокс-активными лигандами очень важны, так как могут проявлять каталитическую активность и необычные магнитные свойства. Понять электронную структуру и свойства таких систем – нетривиальная задача, которую можно решить, используя большое количество экспериментальных методов и сопоставляя их результаты с данными квантово-химических расчетов. Наиболее сложной задачей является предсказание свойств комплексов тяжелых 5d- и 4f металлов, для которых очень важны релятивистские эффекты.

Недавно, мы показали, что электронные свойства комплексов 5d-металла рения с диоксоленом можно корректно предсказать, только используя явно коррелированные методы с учетом спин-орбитального взаимодействия (COB) вне рамок теории возмущений. Согласно расчетам основное триплетное состояние данного комплекса является состоянием смешанной валентности с аномально большим расщеплением в нулевом поле.

Количественно предсказать магнитные свойства комплексов лантанидов – это еще более трудная задача. В рамках данного проекта, используя полноэлектронный CASSCF/NEVPT2/SO-RASSI подход с релятивистским DKH2 гамильтонианом и вариационным учетом COB, мы рассчитали электронную структуру, магнитные свойства и электронные спектры поглощения комплексов лантанидов с редокс-активными лигандами, а именно,  $[\text{LnCp}_2^*(\text{RN}=\text{)}_2\text{S}]$  (1-3, Ln = Sm, Eu, Yb, соответственно, и R = SiMe<sub>3</sub>). Оказалось, что данные частицы являются комплексами катионов Ln<sup>3+</sup> с анион-радикалами  $[\text{Me}_3\text{SiN}=\text{)}_2\text{S}]^-$ . Установлено, что предсказанные спектроскопические и магнитные свойства таких анион-радикальных комплексов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. С целью тестирования точности данного подхода и установления более глубокого понимания свойств исследованных соединений были проведены также неэмпирические расчеты магнитных свойств катионов  $[\text{LnCp}_2^*(\text{RN}=\text{)}_2\text{S}]^+$  и атомарных ионов Ln<sup>3+</sup>. Анализ полученных результатов показал, что некоторые общепринятые в данной области представления являются ошибочными.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10155.

Публикации по гранту

[1] S. Klementyeva, N.P. Gritsan, M.M. Khusniyarov, A. Witt, A.A. Dmitriev, E.A. Suturina, T.L. Roemmele, R.T. Boeré, P.W. Roesky, A.V. Zibarev and S.N. Konchenko, Chem. Eur. J., submitted.



# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

Аглиуллин М.Р.	299
Адонин С.А.	184
Акованцева А.А.	300
Аксенов А.В.	46
Александров Е.В.	150
Александров С.Е.	301
Алексян К.В.	118
Алымов М.И.	148
Аляткин С.Ю.	303
Ананьев М.В.	305
Андреев Е.Н.	308
Андреева О.В.	307
Антипин И.С.	310
Антипов А.Е.	96
Ануфриев С.А.	312
Артемкина С.Б.	217
Астахов А.В.	314

## Б

Бакланов А.В.	316
Баскин И.И.	318
Басова Т.В.	255
Бачурин С.О.	37
Бездомников А.А.	320
Безкишко И.А.	63
Белецкая И.П.	4
Белкова Н.В.	98
Белых Д.В.	322
Берберова Н.Т.	241
Бобровский А.Ю.	79
Богданов А. В.	324
Бойко Н.И.	326
Болдырева Е.В.	201
Борисов Д.Д.	329
Борисова Н.Е.	328
Боярский В. П.	182
Братская С.Ю.	124
Брусков С.С.	330
Будникова Ю.Г.	28
Буев Е.М.	332
Булавченко О.А.	161
Бургарт Я.В.	333
Буренина О.Ю.	335
Бурилов А.Р.	296
Бурилов В.А.	166
Бучаченко А.Л.	18

## В

Василевская В.В.	81
Васильев А.В.	134
Васютинский О.С.	155
Вацадзе С.З.	17
Вельмузов А.П.	64
Верная О.И.	336
Верная О.И.	337
Веселова И.А.	203
Винницкий Д.З.	338
Виноградов А.В.	340
Виноградов В.В.	342
Власов П.С.	344
Волков Н.А.	345
Воротынцев М.А.	205
Вуль А.Я.	207

## Г

Гавриков А.В.	229
Галата К.А.	603
Галлямов М.О.	346
Галяметдинов Ю.Г.	348
Гарифуллин Б.Ф.	350
Гарынцева Н.В.	352
Гаськов А.М.	209
Генинг М.Л.	358
Гимадиев Т.Р.	354
Головкина Л.С.	355
Горбачук В.В.	356
Горбунова Ю.Г.	152
Гордеев Е.Г.	178
Гордон Е.Б.	211
Грачева Е.В.	221
Григорьева Н.Г.	163
Григорьева Т.А.	360
Гринёв В.С.	159
Грицан Н.П.	608
Громов С.П.	48
Губайдуллин Р.Р.	362
Гулина Л.Б.	364
Гусаров В.В.	366
Гуськов В.Ю.	368

## Д

Давыдова В.В.	371
Давыдова В.В.	369
Далингер И.Л.	373
Дейген И.М.	126
Денисов Д.А.	375
Дильман А.Д.	44

Добровольский Ю. А.	35
Докичев В.А.	32
Дьяконов В.А.	132

## Е

Евлашин С.А.	377
Евтюгин Г.А.	222
Егоров М.П.	1
Егорова А.Ю.	379
Егорова Е.Н.	168
Елкина Д.А.	82
Емельяненко К.А.	213
Еременко И.Л.	30
Ермолин М.С.	381
Ерохин В.В.	382
Ефимов Н.Н.	219
Ефимова А.А.	383
Ефимова О.С.	384

## Ж

Жуковская М.А.	387
----------------	-----

## З

Завьялова Е.Г.	388
Закусин А.С.	391
Занавескин К.Л.	224
Захаров Б.А.	392
Звягина А.И.	394
Зефилов Н.С.	21
Злотский С.С.	246
Золотов Ю.А.	29
Зубова Е.А.	395
Зыкин М.А.	397
Зырянов Г.В.	399
Зырянов Г.В.	401
Иванова А.В.	402
Иванова О.А.	103
Ивченко П.В.	403
Ильин Д.В.	405
Исаева В.И.	287
Исаков А.В.	389
Исмагилов З.Р.	598
Ишмуратов Ф.Г.	406

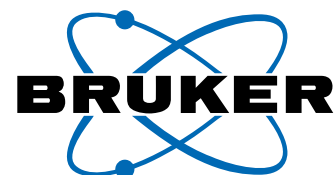
## К

Казаков И.В.	408
Казаков М.О.	410
Калинин А.А.	412
Калинина М.А.	414
Калинина Т.А.	169
Калмыков С.Н.	50
Карасик А.А.	170

Карлов С.С.	197
Карпова Е.В.	416
Карпухина Е.А.	417
Карякина Е.Е.	419
Катаев В.Е.	243
Кетков С.Ю.	420
Кештов М.Л.	422
Кираев С.Р.	424
Киселев В.Г.	426
Киселев М.Г.	427
Кисель К.С.	428
Кленов М.С.	430
Климов В.В.	432
Клушин В.А.	433
Книрель Ю.А.	136
Ковтунов К.В.	86
Койфман О.И.	34
Колесниченко Н.В.	288
Колягин Ю.Г.	105
Конарев Д.В.	215
Кононов А.И.	434
Кононов Л.О.	196
Конченко С.Н.	186
Кравченко В.С.	436
Красавин М.Ю.	100
Красилин А.А.	438
Краснов В.П.	101
Кривелева А.С.	440
Крылов В.Б.	442
Крылов И.Б.	443
Кузин С.В.	445
Кузнецов Н.Ю.	164
Куликова О.М.	447
Кулова Т.Л.	449
Кустов Л.М.	25
Кучеренко А.С.	193
Кучин А.В.	65
Кушнир С.Е.	451
<b>Л</b>	
Лабутин Т.А.	127
Леонидов И.А.	231
Лермонтов С.А.	233
Лихолобов В.А.	9
Лукьянов О.А.	453
Лысенко К.А.	291
<b>М</b>	
Маджидов Т.И.	95
Мажуга А.Г.	104
Мазо М.А.	455
Майстренко В.Н.	457
Малеев А.А.	458
Малыгин А.А.	235
Манауре Д.А.	604
Манин А.Н.	128
Марков П.В.	460
Мартьянов О.Н.	52
Масоуд С.М.	462
Махова Н. Н.	463
Медведев А.Г.	465
Мельников С. С.	237
Мигулин Д.А.	386
Милаева Е.Р.	70
Мироненко О.О.	467
Миронов А.В.	469
Мифтахов М.С.	471
Михайлов И.В.	474
Михайлова Е.С.	600
Михайлова Н.Н.	473
Михеев И.В.	475
Москалев М.В.	194
Музафаров А.М.	6
Мустафин А.Г.	199
Мустафин И.А.	477
<b>Н</b>	
Напольский К.С.	107
Нартова А.В.	239
Насонова Д.И.	478
Недопёкина Д.А.	479
Ненайденко В.Г.	42
Никитина В.Н.	481
Николаева Н.С.	482
Нифантьев Н.Э.	15
Новиков В.В.	270
Новиков Р.А.	485
Новикова Д.С.	484
Носова Э.В.	487
Нохрин А.В.	489
Нугманов Р.И.	490
<b>О</b>	
Овсянников А.С.	190
Оганов А.Р.	154
Осипова Е.С.	129
<b>П</b>	
Паламарчук М. С.	272
Пенцак Е.О.	93
Перевязко И.Ю.	491
Перевязко И.Ю.	492
Перлович Г.Л.	274
Перминова И.В.	493
Першин Ю. В.	157
Петров Н.Х.	109
Плюснин П.Е.	495
Повышева Т.В.	497
Покровский О.И.	111
Полуштайцев Ю.В.	83
Помогаева А. В.	499
Пономаренко С.А.	75
Поповецкий П.С.	130
Приходченко П.В.	59
Проскурнин М.А.	174
Прохорова П.Е.	501
Прут Э.В.	502
Пузь А.В.	276
Пулялина А.Ю.	503
Путляев В.И.	119
<b>Р</b>	
Разумов В.Ф.	53
Рассолов А.В.	505
Ребров Е.В.	176
Редина Е. А.	507
Ремпель А.А.	7
Ришина Л.А.	509
Родин А.В.	511
Родин И.А.	192
Родыгин К.С.	513
Романчук А.Ю.	515
Ромашов Л.В.	605
Рубцов А.Е.	138
Русинов Г.Л.	144
Рынин С.С.	516
<b>С</b>	
Саватеев К.В.	247
Савилов С.В.	113
Савко М.А.	517
Савостьянов А.П.	519
Сагарадзе В.В.	278
Садыков В.А.	91
Салоутин В.И.	68
Самойлов А.М.	280
Сафронова Т.В.	285

Семенов В.Э	260	<b>У</b>		Шинкарь Е.В.	587
Семенов В.Э.	521	Угаров В.С	559	Ширяев В.А.	589
Семенова И.В.	121	Устюжанина Н.Е.	146	Шкодич Н.Ф.	590
Серенко О.А.	523	<b>Ф</b>		Шляхтин А.В.	591
Сизова И.А.	525	ФальковичС.Г.	560	Шмидт А.Ф.	90
Силюков О.И.	527	Фарленков А.С.	561	Шмидт Е.Ю.	188
Силюков О.И.	550	Федин М.В.	244	Шрагин Д.И.	593
Синицына О.В.	528	Федоров А.Ю.	563	Шульц Э.Э.	258
Синяшин О.Г.	23	Федоров С.В	565	<b>Щ</b>	
Смирнов В. В.	532	Федорова О.А.	71	Щекин А.К.	55
Смирнов И.В.	187	Фельдман В.И.	267	Щербина М.А.	594
Смирнова Н.В.	530	Ферштат Л.Л.	66	<b>Ю</b>	
Смирнова Н.В.	531	Филатов А.В	566	Юдина Е.Б	607
Соколов М.Н.	180	Филиппов А.П.	115	Юрковская А.В	268
Соловьева С.Е.	534	Филиппова Н.А.	568	<b>Я</b>	
Соломатина А.И.	536	Филиппова Н.А.	569	Якиманский А.В	248
Старикова А.А.	117	Фотина К.М.	570	Якубов М.Р.	263
Статкус М.А.	537	Фунт Л.Д.	571	Ярёменко И.А	595
Стахеев А.Ю	88	<b>Х</b>		Ярославцев А.Б.	172
Стоянов Е.С.	538	Хайдуков Е.В.	249	Яхваров Д.Г.	140
Суворов Н.В.	539	Хамитов Э.М.	572	Яшунский Д.В.	597
Сумбатян Н.В.	540	Хасанова О.В.	574		
Суров А.О.	542	Хистяева В.В.	575		
Суханов М.В.	226	Хлебцов Н.Г.	251		
Суховерков К.В.	543	Хохлов А.Р.	11		
Сухоруков А.Ю.	545	<b>Ц</b>			
Сыбачин А.В.	85	Цветков М.Ю.	123		
Сырбу С. А.	547	Цыбуля С.В.	38		
<b>Т</b>		Чарушин В.Н.	13		
Тайдаков И. В.	294	Чвалун С.Н.	77		
Тамеев А.Р.	548	Черникова Е.А	601		
Таран О.П.	289	Чернышев В.М.	26		
Терентьев А.О.	20	Чернявский А.С	253		
Тимошкин А.Ю.	60	Чертович А.В.	116		
Тимошкин А.Ю.	551	Чистяков А. В.	262		
Толмачева В.В.	292	Чубич Д.А.	282		
Толмачева В.В.	552	Чугунова Е.А.	576		
Толпыгин А.О.	142	Чусов Д.А.	41		
Толпыгин А.О.	554	<b>Ш</b>			
Трайнов К.П.	556	Шабатина Т.И.	578		
Трифонов А.Л.	557	Шакирова Ю.Р.	579		
Трошин П. А.	558	Шарипова Р.Р.	580		
Трошин П.А.	284	Шевельков А.В.	61		
Трушков И.В.	73	Шелковников В. В.	582		
Туктаров А.Р.	257	Шереметев А.Б.	265		
		Шершнеv И.В	583		
		Шестеркина А.А	584		
		Шибав А.В.	585		



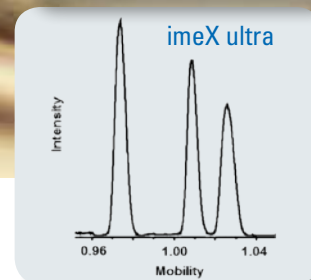
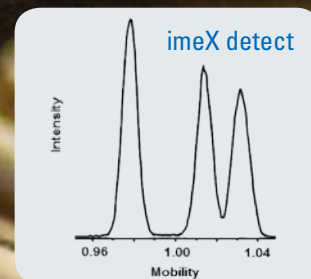
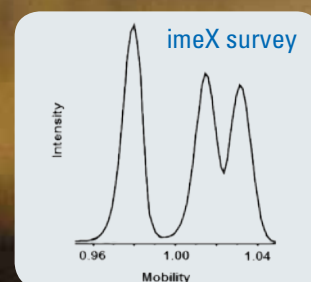


# Bruker timsTOF™

Новые возможности для реализации  
Ваших идей



Уникальная технология imeX™ не просто обеспечивает высокое разрешение по ионной подвижности, но и позволяет регулировать разрешение для наиболее эффективного разделения пиков или для точного определения сечений столкновений.



*Ионная подвижность – идеальное дополнение к масс-спектрометрии, дающее информацию о трехмерной структуре иона, а также увеличивающее пиковую емкость и надежность характеристики соединений.*

**С новейшим timsTOF компания Bruker представляет новое поколение систем, сочетающих ионную подвижность с масс-спектрометрией.**

*timsTOF был спроектирован экспертами Bruker как открытая платформа для ускорения внедрения анализа методом ионной подвижности – масс-спектрометрии в исследовательскую практику. Все, что нужно добавить – это Ваш опыт и любопытство.*

Для получения более подробной информации и демонстрации систем обращайтесь к нам!

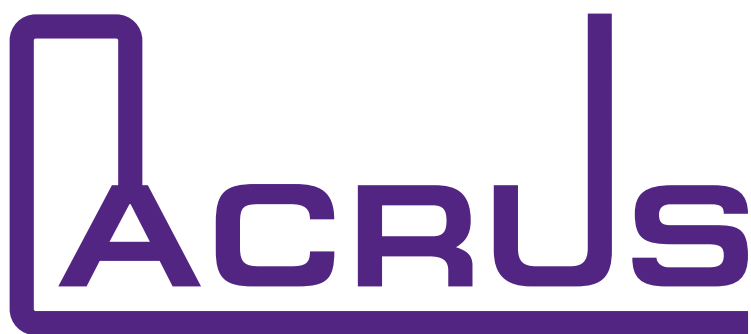
ООО „Брукер“

8(495) 517-9284 [ms.rus@bruker.com](mailto:ms.rus@bruker.com)

8(495) 517-9285 [www.bruker.com](http://www.bruker.com)

Innovation with Integrity

TIMS-QTOF MS



## **Компания Акрус — надежный партнер Ваших научных исследований**

В наши дни наука быстро и динамично развивается. Каждый день приносит нам новые и удивительные открытия. Мы все глубже проникаем в мир создания неорганических и органических субстанций, материй, тел. Это дает основу для открытия новых направлений в науке.

Для решения задач, поставленных наукой, нам требуется все более совершенное оборудование, которое позволяет глубже и с разных сторон увидеть ранее неизвестное.

Наша компания поможет Вам в вашей работе. Компетентные сотрудники проконсультируют и подберут наиболее эффективное решение с максимальным экономическим эффектом. Многолетняя работа с известными мировыми производителями оборудования и химических реактивов удовлетворит спрос даже самого взыскательного клиента. А широкий выбор продукции (более 10 000 наименований) на складе в Москве позволит немедленно приступить к работе.

За более чем 15 летнюю историю, Акрус стал надежным поставщиком более чем трех тысяч научных коллективов в России и поставляет продукцию более сотни различных европейских, американских и азиатских брендов.

Компания Акрус является официальным дистрибьютором Acros Organics, Sigma Aldrich, Strem Chemicals, Maybridge, Fisher Chemical, Fisher BioReagents, TrisKem, Cell Signaling Technology, Santa Cruz Biotechnology, Megazyme, Lamy Rheology, CDR, Pan-biotech, Cusaabio, Chemicell, Thermo Scientific и многих других компаний.

**Наш адрес: Москва, Ленинский проспект, 47.**

**Здание Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН**

[www.acrus.ru](http://www.acrus.ru)

[sales@acrus.ru](mailto:sales@acrus.ru)

[Info@acrus.ru](mailto:Info@acrus.ru)

**Тел.: 8 (800) 505-50-18, +7(499) 135-88-02, 135-88-18**

## Комплексное оснащение лабораторий!

### Аналитические приборы

- Газовые и жидкостные хроматографы
- Хромато-масс спектрометры
- Препаративные хроматографы
- Спектрофотометры и флюориметры

### Все для хроматографии

### Микробиология и биохимия

Наборы для выделения ДНК, РНК и белков, аминокислотные анализаторы, проточные цитометры, системы для иммунологического анализа

### Общелабораторное оборудование

Ротационные испарители, мешалки, насосы, системы очистки воды, весы, центрифуги, титраторы, сушильные шкафы, реакторы и многое другое

### Химические реактивы и стандарты

### Лабораторное стекло и пластик



**HITACHI**  
Inspire the Next

**IKA**®

**PALL**

**MN**  
Since 1911

**MERCK**

**SIGMA-ALDRICH**®

 **BD**

**KMF**



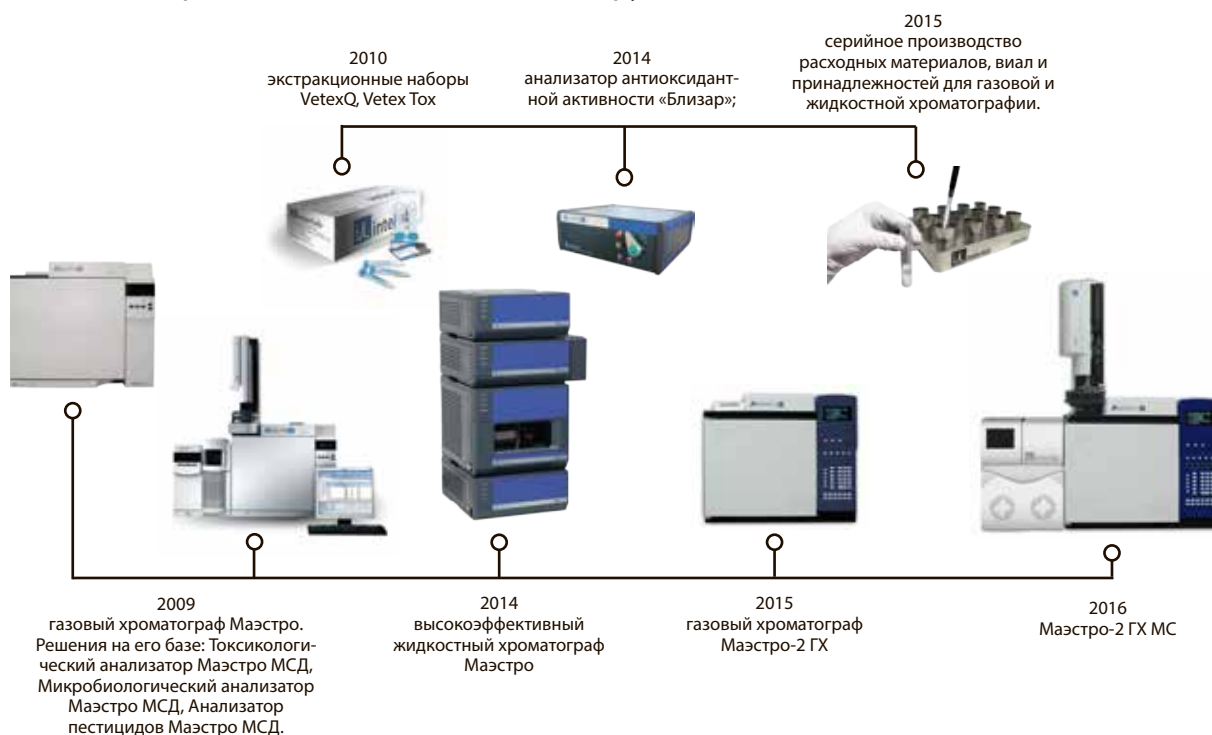
**Agilent Technologies**

# INTERLAB

крупнейший отечественный производитель и дистрибьютор аналитического оборудования.

Российский разработчик и производитель высокотехнологичного оборудования. Эксклюзивный дистрибьютор ведущих мировых производителей аналитического оборудования – Waters (США) в части жидкостной хромато-масс-спектрометрии, Hitachi (Япония) - электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный и термический анализ, Analytik Jena (Германия) - спектральные приборы для элементного анализа, официальный представитель компании Leica Microsystems.

Компания Интерлаб основана в 1997 году и с тех пор успешно занимается разработкой, производством и продажами аналитического оборудования.



Наши партнёры: Bruker Nano Analytics, Elga, Distek, Oxford Instruments.



HITACHI HT

analytikjena



За дополнительной информацией обращайтесь в компанию Интерлаб

143441, Московская обл., Красногорский р-н, д. Гаврилково, ЭЖК "Эдем", квартал 5, д.12  
т. (495) 788-09-83, ф. (495) 755-77-61  
www.interlab.ru  
e-mail: interlab@interlab.ru

Екатеринбург:  
т. (343) 379-57-33,  
ф. (343) 379-57-34  
e-mail: ural@interlab.ru

Новосибирск:  
т. (383) 330-56-91,  
ф. (383) 330-56-03  
e-mail: nsk@interlab.ru

Санкт Петербург:  
т/ф. (812) 643-14-23  
e-mail: spb@interlab.ru