

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

**Материалы  
Международной конференции  
молодых учёных  
по фундаментальным наукам**

**«ЛОМОНОСОВ-2006»  
ХИМИЯ**

(12-15 апреля 2006 года)

**ТОМ 2**



Фирма ChemBridge Corporation с 1993 года работает в области тонкого органического синтеза соединений для фармакологических исследований

проводятся научные исследования, связанные с тонким органическим синтезом и медицинской химией. Активно применяются современные технологии, параллельный и комбинированный синтез, компьютерное моделирование.

Для поиска новых лекарственных соединений наши библиотеки химических веществ используют более 300 компаний, включая все ведущие фармацевтические корпорации США, Европы и Японии.

ChemBridge Corporation ежегодно проводит научные конференции и симпозиумы по органической химии. Фирма реализует программу грантов, направленную на выявление и поддержку талантливых молодых ученых.

## V ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

13 апреля 2006 г. в Москве

*Призовой фонд составляет более 150 000 рублей!*

Химический факультет МГУ,  
ChemBridge Corporation,  
Высший химический колледж РАН,

при информационной поддержке журнала «Химия и жизнь — XXI век» проводят V Всероссийскую олимпиаду по органической химии для студентов старших курсов, аспирантов и молодых ученых. Олимпиада состоится на химическом факультете МГУ, в южной химической аудитории, в рамках конференции «Ломоносов-2006».

### Председатель:

**В. В. Лунин**, академик РАН, профессор, декан химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

### Заместитель председателя:

**А. В. Анисимов**, профессор, д. х. н., заместитель декана по научной работе химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

### Организационный комитет:

**С. Е. Семёнов**, Московский химический лицей № 1303

**С. Е. Сосонюк**, МГУ им. М. В. Ломоносова

**А. В. Куракин**, ChemBridge Corporation

### Победителей ожидают призы:

- первый приз — **10000 рублей**,
- два вторых приза — по **5000 рублей**,
- специальный приз — **5000 рублей** лучшему среди участвующих в Олимпиаде повторно.
- **6** олимпиадских стипендий по **1000 рублей** в месяц для студентов МГУ, МГАТХТ, РХТУ и ВХК РАН, попавших в первую десятку победителей Олимпиады,
- а также учреждаются **2** олимпийские стипендии по **1000 рублей** в месяц обладателям лучших работ среди участников из региональных ВУЗов.

почтовый адрес:

119048 Москва а/я 424

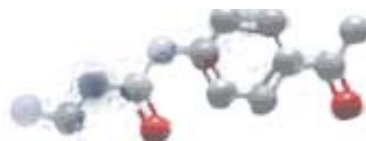
для вопросов по олимпиаде: [olympiada@chembridge.ru](mailto:olympiada@chembridge.ru)

для общих вопросов: [info@chembridge.ru](mailto:info@chembridge.ru)

для резюме: [vacancy@chembridge.ru](mailto:vacancy@chembridge.ru)

[www.ChemBridge.ru](http://www.ChemBridge.ru)

тел: (495)775-06-54, факс: (495) 956-49-48





## **Исследовательский Институт Химического Разнообразия**

Основной специализацией ИИХР являются доклинические разработки синтетических лекарств нового поколения в рамках международной кооперации. Институт отвечает самым современным международным требованиям, предъявляемым к научным центрам. Лабораторные помещения ИИХР соответствуют стандарту GLP и оснащены новейшим научным оборудованием.

### **Новые технологии в ИИХР:**

- ◆ **Высокопроизводительный твердо- и жидкофазный синтез и анализ новых гетероциклических соединений для биоскрининга.**
- ◆ **Реакции под действием микроволнового излучения.**
- ◆ **Компьютерное моделирование фармакологически значимых свойств химических соединений.**
- ◆ **Высокопроизводительный роботизированный биоскрининг.**
- ◆ **Исследование перспективных биологических мишеней в наиболее актуальных областях современной медицины.**

### **Приглашаем на работу химиков-органиков!**

Проект ИИХР является примером практического решения ряда актуальных проблем российской науки, таких как: освоение новейших исследовательских технологий, «утечка мозгов», невостребованность ученых, старение научных коллективов и др. ИИХР позволяет российским ученым занять достойное место в международной интеграции биотехнологических исследований.

**Приглашаем к сотрудничеству все заинтересованные  
организации и институты!**

**За дополнительной информацией обращайтесь  
на [www.iichr.ru](http://www.iichr.ru) и по тел: 995 49 41**

**Оргкомитет конференции "Ломоносов-2006"-ХИМИЯ благодарит за помощь в организации и проведении конференции:**

- **Российский Фонд Фундаментальных Исследований**
- **Компанию "ChemBridge Corporation"**
- **Исследовательский Институт Химического Разнообразия (ИХХР)**
- **Научно-внедренческую фирму «ТИМИС»**
- **Компанию "Акзо Нобель"**
- **Студенческую комиссию профкома химического факультета МГУ**
- **Международный Благотворительный Научный Фонд им. К. И. Замараева**
- **Российское отделение Общества Информационных Дисплеев (Society of Information Display - SID)**

## **Отделение "Науки о живом"**

### **Состав жюри:**

<b>Клячко Н.Л.</b>	профессор, д.х.н. – председатель
<b>Белова А.Б.</b>	ст. науч. сотр., к.х.н. - зам. председателя
<b>Александрова Н.А.</b>	науч. сотр., к.б.н.
<b>Белогурова Н.Г.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Гладченко М.А.</b>	ассистент, к.х.н.
<b>Ефимова А.А.</b>	ассистент, к.х.н.
<b>Еремеев Н.Л.</b>	вед. науч. сотр., д.х.н.
<b>Зубин Е.М.</b>	науч. сотр., к.х.н.
<b>Левашов А.В.</b>	профессор, д.х.н.
<b>Лысогорская Е.Н.</b>	ст. науч. сотр., к.х.н.
<b>Пышкина О.А.</b>	науч. сотр., к.х.н.
<b>Родина Е.В.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Спиридонова В.А.</b>	вед. науч. сотр., к.х.н.
<b>Ужинова Л.Д.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Черникова Е.В.</b>	ст. преподаватель, к.х.н.

# КОМПЛЕКСЫ ЗВЕЗДООБРАЗНОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Бабин И.А.

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

Исследовано взаимодействие полиакриловой кислоты звездообразного строения  $(\text{ПАК})_N$  с числом лучей  $N = 5, 8$  и  $21$  ( $P_{n, \text{луч}} = 100$ ) с сильными катионными полиэлектролитами – поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромидом ( $P_w = 600, 3000$ ) – в водно-солевых средах ( $\text{pH } 7, 0.05 \text{ M} < [\text{NaCl}] < 0.4 \text{ M}$ ). Впервые показано, что при составах смесей противоположно заряженных полимерных компонентов  $Z$  ( $Z = [^+]/[(\text{COOH} + \text{COO}^-)]$ , в квадратных скобках указаны молярные концентрации ионогенных групп полимерных компонентов) меньше некоторого предельного значения  $Z_M$ ,  $Z < Z_M$ , такое взаимодействие может приводить к образованию *водорастворимых* интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), в которых функцию лиофилизующего компонента выполняет полиэлектролит нелинейной архитектуры. Обнаружено, что значения  $Z_M$  закономерно понижаются с уменьшением  $N$ , причем этот эффект существенно возрастает с повышением концентрации  $\text{NaCl}$ . Методами скоростной седиментации и динамического светорассеяния определены гидродинамические характеристики (коэффициент седиментации, гидродинамический радиус) частиц ИПЭК.

Обнаружено, что при достаточно высоких концентрациях низкомолекулярного электролита в системе ИПЭК на основе  $(\text{ПАК})_N$  разрушаются на составляющие их полимерные компоненты вследствие эффективного экранирующего действия малых ионов. Установлено, что концентрация соли, при которой происходит диссоциация ИПЭК, определяется химической природой низкомолекулярного электролита, увеличиваясь в ряду  $[\text{NaCl}] (\approx 0.45 \text{ M}) < [\text{KCl}] (\approx 0.55 \text{ M}) \ll [(\text{CH}_3)_4\text{NCl}] (\approx 1.2 \text{ M})$ . В то же время показано, что устойчивость ИПЭК на основе  $(\text{ПАК})_N$  в водно-солевых средах практически не зависит от  $N$ .

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 06-03-32696а.

## МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРА 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И БУТИЛАКРИЛАТА

Бейсегул А.Б., Уркимбаева П.И., Мун Г.А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Новые термочувствительные сополимеры получены радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и бутилакрилата (БА). Методом ЯМР( $H^1$ ) - и ( $C^{13}$ ) -спектроскопии определены составы сополимеров, найдены константы сополимеризации. Показано, что водные растворы сополимеров (СПЛ) ГЭА-БА характеризуются наличием нижней критической температуры растворения (НКТР), значение которой удается регулировать варьируя содержание гидрофобного БА в составе СПЛ.

Методами турбидиметрии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие СПЛ ГЭА-БА с полиакриловой кислотой (ПАК) в водных растворах. В качестве количественного критерия способности макромолекул к образованию интерполимерных комплексов (ИПК) использована критическая величина рН комплексообразования ( $pH_{крит.}$ ). Исследовано влияние различных факторов на устойчивость ИПК. Показано, что рост концентрации полимеров, молекулярной массы поликислоты, ионной силы раствора, а также содержания мономерных звеньев БА в составе СПЛ сопровождается повышением способности данной системы к комплексообразованию. Вместе с тем, наличие добавок поверхностно-активного вещества катионного и анионного типа в растворе снижает эффективность комплексообразования.

Изучено влияние взаимодействия СПЛ ГЭА-БА с ПАК на температуру фазового разделения ( $T_{ф.р.}$ ) водных растворов. Установлено, что в зависимости от кислотности среды присутствие ПАК может способствовать как повышению, так и снижению  $T_{ф.р.}$ . Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен формированием гидрофобных ИПК при низких значениях рН, а также возможностью образования гидрофильных ассоциатов с участием макромолекул СПЛ ГЭА-БА и ПАК при рН, незначительно превышающих критические значения рН комплексообразования [1].

1. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide)// *Langmuir*, 2004, 20, С.3785-3790.

# Н<sup>+</sup>-ПИРОФОСФАТАЗЫ БАКТЕРИЙ: ГЕТЕРОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПРЕССИЯ И ЗАВИСИМОСТЬ ОТ Na<sup>+</sup> И K<sup>+</sup>

Белогуров Г.А.

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

Университет г. Турку, Финляндия

Мембранная протон-переносящая пирофосфатаза (Н<sup>+</sup>-РРаз) катализирует перенос протонов через мембрану за счет энергии, высвобождаемой при гидролизе пирофосфата, и отличается по первичной структуре от других ионных транслоказ. Н<sup>+</sup>-РРазы были идентифицированы как необходимые ферменты во многих растениях и некоторых водорослях, простейших, бактериях (в том числе, патогенных) и археях. В энзимологическом аспекте бактериальные Н<sup>+</sup>-РРазы почти не исследованы. В данной работе впервые осуществлена гетерологическая экспрессия активных Н<sup>+</sup>-РРаз трех бактерий (*Rhodospirillum rubrum*, *Carboxydotherrnus hydrogenoformans* и *Thermotoga maritima*) в *Escherichia coli*. Обнаружено, что Н<sup>+</sup>-РРаз *S. hydrogenoformans* требует для активности ионы K<sup>+</sup>. Из сравнения первичных структур Н<sup>+</sup>-РРаз следует, что зависимость от K<sup>+</sup> наблюдается только для тех из них, в которых отсутствует остаток Lys в положении 460 (нумерация по ферменту *S. hydrogenoformans*). Этот вывод подтвержден превращением данного фермента из K<sup>+</sup>-зависимого в K<sup>+</sup>-независимый в результате замены Ala460Lys. Мембранная пирофосфатаза *T. maritima* требует для активности ионы Na<sup>+</sup> и принадлежит к ранее неизвестному семейству Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>-зависимых мембранных пирофосфатаз. Методом стационарной кинетики в ней обнаружены два Na<sup>+</sup>-связывающих центра и один K<sup>+</sup>-связывающий центр. Замена Asp703Asn маскирует один из Na<sup>+</sup>-связывающих центров, что делает вероятным участие Asp703 в связывании Na<sup>+</sup>. Замены консервативных остатков Asp 187, 191, 642, 669, 673 и 677 и Lys 184, 195 и 646 в предсказанных цитоплазматических петлях пирофосфатазы *R. rubrum* инактивируют фермент. Замены остатков Glu 197, 202, 505 и 649 снижают активность фермента при низких концентрациях Mg<sup>2+</sup> и (кроме остатка 505) сродство к аналогам субстрата, указывая на возможную роль остатков Glu в качестве лигандов Mg<sup>2+</sup> в активном центре. Инактивация пирофосфатазы *R. rubrum* мерсалилом происходит вследствие модификации остатков Cys 222, 185 и 573, что согласуется с их предсказанной немембранной локализацией.

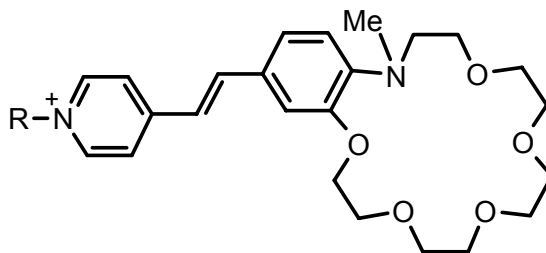


## ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КРАУНСОДЕРЖАЩИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Бондаренко В.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.

*ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и  
биотехнологии им. К.И.Скрябина»*

В последнее время активно изучаются свойства нового класса фотохромных соединений – краунсодержащих красителей общей формулы:



Благодаря своим комплексообразующим свойствам они взаимодействуют с катионами металлов в растворах. Подобное взаимодействие сказывается на спектральных характеристиках подобных соединений, что может быть использовано при создании сенсорных материалов.

Целью работы было получение полимерных пленок из поливинилбутирала (ПВБ) с иммобилизованными краунсодержащими красителями вышеприведенных формул и их использование в качестве сенсоров на катионы Ba и Sr.

Полимерные пленки получали из ПВБ методом полива на стеклянную подложку. В процессе работы был проведен выбор растворителей и определена совместимость полимера с краунсодержащими красителями. Получали оптически прозрачные пленки полимера с иммобилизованными краунсодержащими красителями, которые исследовали по спектрам поглощения в видимой области и спектрам флуоресценции на возможность комплексообразования с катионами Ba и Sr. Максимум поглощения краунсодержащего красителя иммобилизованного в полимерную пленку из ПВБ – 303 при  $\lambda = 409\text{nm}$ . В зависимости от сдвига максимума полосы поглощения судили о степени комплексообразования краунсодержащего красителя с катионами.

Таким образом, исследованный краунсодержащий краситель можно использовать в качестве сенсоров на катионы Ba и Sr.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИКИСЛОТ С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Веремеева П.Н., Беркович А.К., Мелик-Нубаров Н.С.

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

Множество исследований в различных областях химии в настоящее время связаны с созданием новых лекарственных препаратов и усовершенствованием уже существующих. Важными проблемами при лечении, например, раковых заболеваний являются необходимость направленной доставки лекарственных препаратов в раковые клетки, а также повышение эффективности доставки. Обе эти проблемы можно решать, применяя для доставки сложные многокомпонентные комплексы. Одна из задач такого комплекса – обеспечение выхода лекарства из эндосом.

Ранее на модельной липидной мембране, построенной из фосфатидилхолина, было показано, что в слабокислой среде (рН 4.5-5 соответствует рН среды внутри эндосом) различные синтетические поликислоты, и в первую очередь полиакриловая кислота [1], вызывают образование пор, проницаемых для заряженных низкомолекулярных соединений.

Цель данной работы – определить как изменится скорость и эффективность воздействия поликислот на целостность мембраны, при изменении ее липидного состава.

В работе на примере двух поликислот, полиакриловой и полиметакриловой, показано, что введение отрицательно заряженных липидов не оказывает значительно влияния на процесс образования пор. Введение холестерина приводит к снижению как скорости, так и эффективности воздействия полимеров, однако не устраняет его полностью.

1. Беркович А.К., Мелик-Нубаров Н.С. «Взаимодействие полиакриловой кислоты с бислойными мембранами из фосфатидилхолина в слабокислой среде», Биологические мембраны, 2005, 22(4), с.370-7.

# ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЦИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Голубев Ю.Л.

*Белорусский государственный университет, Минск*

Ухудшение состояния водоисточников, особенно поверхностных, а также ужесточение требований, предъявляемых к качеству питьевой воды, заставляет внедрять новые методы очистки. Особенно это касается периодов массового размножения планктона (конец июля – август), когда в воде резко повышается содержание органических веществ, что на фоне повышения доз дезинфицирующего реагента, в качестве которого в основном используют хлор, приводит к образованию значительного количества хлорорганических соединений. Их содержание, оцениваемое по концентрации хлороформа, в соответствии с СанПиНом РФ и РБ не должно превышать 200 мкг/дм<sup>3</sup>.

Одним из вариантов предотвращения образования хлорорганических соединений является процесс хлораммонизации. В этом методе в воду перед вторичным хлорированием вводится аммиак, который эффективнее по сравнению с органическими соединениями связывает хлор, снижая тем самым количество образующихся побочных продуктов. К сожалению, при этом дезинфицирующая активность связанного хлора снижается в пять и более раз, а образующиеся хлорамины являются небезопасными для человека веществами. И если растворенный в воде хлор можно удалить отстаиванием в течение нескольких часов, то хлорамины остаются в воде в течение нескольких дней. При этом существенного снижения содержания хлороформа не происходит т.к. согласно используемым сегодня технологическим схемам аммиак перед первичным хлорированием не вводится.

Влияние хлорирования и хлораммонизации на показатели качества воды (анализ проводился через 72 часа после обработки)

Проба	Мут- ность, мг/дм <sup>3</sup>	Цвет- ность, <sup>0</sup>	остат. Al, мг/дм <sup>3</sup>	остат. хлор, <sup>3</sup> мг/дм <sup>3</sup>	своб. хлор, <sup>3</sup> мг/дм <sup>3</sup>	СНСІЗ <sub>м</sub> кг/дм <sup>3</sup>	ОМЧ, КОЕ/м <sup>3</sup>
1. Исходная вода	3,4	63	0	0	0	0,00	79
2. Стандартная очистка с хлорированием	1,0	22	0,22	0,2	0,03	0,15	16
3. Стандартная очистка с хлораммонизацией	1,3	33	0,27	1,6	0,02	0,16	25
4. Стандартная очистка без хлора, но с добавлением ПАГа (5 мг/ дм <sup>3</sup> )	1,3	19	0,30	0	0	0	19

В этой связи целесообразным представляется поиск альтернативных способов обеззараживания воды.

Нами были исследованы новые биоцидные флокулянты на основе полиалкиленгуанидинов (ПАГов). Известно, что производные гуанидина обладают широким спектром бактерицидной и вирулицидной активности. В применяемых концентрациях они безвредны для человека. Показано, что введение таких флокулянтов в дозах до 5 мг/л позволяют достигать необходимой степени очистки (см. таблицу). При этом ПАГи надежно защищают воду от повторного обсеменения.

Полностью отказаться от использования окислителя при очистке воды нельзя. Хорошей альтернативой хлору является озон. Он обладает значительно более высокой бактерицидной активностью, но, к сожалению, не обладает необходимым последствием. Этот недостаток можно устранить при использовании совместно с озонированием биоцидных флокулянтов.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЛИЛЭНДОПЕПТИДАЗ ИЗ КИШЕЧНИКА ЛИЧИНОК БОЛЬШОГО МУЧНОГО ХРУЩАКА *TENEBRIO MOLITOR*

Гоптарь И.А.

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

Пролилэндопептидазы, или постпролинрасщепляющие ферменты, - это специфические эндопептидазы, гидролизующие пептидный субстрат по карбоксильной группе остатка пролина. Эти ферменты были найдены у животных, микроорганизмов, грибов и растений. Известно, что пролилэндопептидазы участвуют в метаболизме биологически активных пептидов. Мы впервые докладываем о двух постпролинрасщепляющих ферментах, содержащихся в кишечнике личинок насекомого-вредителя большого мучного хрущака *Tenebrio molitor*, где эти ферменты могут участвовать в протеолизе проламинов, содержащихся в больших количествах в пище этого вредителя.

Характеристики этих двух пролилэндопептидаз заметно различаются. Молекулярные массы, определенные методом гель-фильтрации, составляют 92 и 65 кДа (пептидаза 1 и 2 соответственно). рН-Оптимум гидролиза специфического пептидного субстрата Z-Ala-Ala-Pro-pNA пролилэндопептидазой 1 лежит в кислой области и соответствует значению 5,6, а пролилэндопептидаза 2 активна в широком диапазоне рН, хотя ее рН-оптимум – 8,5. Предварительные опыты показали, что на скорость гидролиза этими протеиназами не оказывают влияние ни ЭДТА, ни ДТТ. Скорость гидролиза протеиназой 1 увеличивается в присутствии солей – KCl и CaCl<sub>2</sub>, в то время как скорость гидролиза протеиназой 2 значительно уменьшается в присутствии этих солей.

Обнаружено, что субстратная специфичность пептидаз 1 и 2 различна. Пролилэндопептидаза 2 не гидролизует короткие субстраты (например, Boc-Pro-pNA) и субстрат Z-Gly-Gly-Pro-pNA, хотя наблюдается гидролиз этих субстратов пептидазой 1. Скорость гидролиза Z-Ala-Ala-Pro-pNA обоими ферментами выше, чем скорость гидролиза более короткого субстрата Z-Ala-Pro-pNA.

Комбинацией методов гель-фильтрации и гидрофобной хроматографии ферменты были очищены в 50 раз. В настоящее время разрабатываются методы дальнейшей очистки этих протеаз.

# ВОДРАСТВОРИМЫЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ «ЩЕТКИ» ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Гришагин И.В., Пермякова Н.Г.

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

Впервые исследовано взаимодействие «щеток» полиакриловой кислоты, которая представляет собой сополимер с полигидроксиэтилметакрилатной основной цепью ( $P_n = 1500$ ) и короткими привитыми цепями полиакриловой кислоты ( $P_n = 25$ ), с сильным катионным полиэлектролитом – поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВПБ,  $P_w = 600, 3000$ ) – в водно-солевых средах (рН 7 и 9;  $0.05 \text{ M} \leq [\text{NaCl}] \leq 0.6 \text{ M}$ ). Установлено, что продуктами такого взаимодействия могут являться *водорастворимые* интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), если состав смеси противоположно заряженных полимерных компонентов  $Z = [+]/[(\text{COO}^- + \text{COOH})]$  (в квадратных скобках указаны молярные концентрации ионогенных групп полимерных компонентов) не превышает некоторого предельного значения  $Z_M$ :  $Z < Z_M < 1$ . В таких ИПЭК «щетка» полиакриловой кислоты выполняет функцию лиофилизирующего полимерного компонента, обеспечивающего растворимость комплексных частиц, а катионный полиэлектролит играет роль блокирующего полимерного компонента. Анализ водно-солевых смесей противоположно заряженных полимерных компонентов методом скоростной седиментации свидетельствует о том, что все макромолекулы поликатиона включены в состав частиц ИПЭК, коэффициент седиментации которых составляет  $25 \div 30 \text{ Св}$ . Обнаружено, что значения  $Z_M$  практически не зависят от концентрации низкомолекулярной соли (NaCl), находясь в пределах  $Z_M \approx 0.2 \div 0.3$  (при  $[\text{NaCl}] \leq 0.25 \div 0.3 \text{ M}$  для ПЭВПБ с  $P_w = 600$  и при  $[\text{NaCl}] \leq 0.3 \div 0.4 \text{ M}$  для ПЭВПБ с  $P_w = 3000$ ).

Показано, что при высоких концентрациях NaCl в системе ИПЭК на основе «щеток» полиакриловой кислоты разрушаются на составляющие их полимерные компоненты, причем концентрация соли, соответствующая диссоциации таких комплексов, увеличивается от  $\approx 0.35 \text{ M}$  до  $\approx 0.5 \text{ M}$  (рН 9) с повышением длины цепи ПЭВПБ.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 06-03-32696а.

## **ВЛИЯНИЕ ПАТОЛОГИЙ ПЕЧЕНИ НА ЭКСКРЕЦИЮ ЛАКТАТА КОЖЕЙ**

<sup>1</sup>Гурина Е.Ю., <sup>2</sup>Савин Г.А.

<sup>1</sup>*Волгоградская государственная сельскохозяйственная академия,*

<sup>2</sup>*Волгоградский государственный педагогический университет*

Кожа – важный орган выделения человека, и через неё выводятся конечные продукты углеводного и азотистого обмена. Однако в кожном экскрете были обнаружены также и полезные для организма вещества (например, аминокислоты), что свидетельствует о кожной перспирации как довольно сложном и неоднозначном явлении, требующем детального изучения.

Ранее нами было показано, что через кожные покровы человека экскретируется молочная кислота (лактат), и её содержание в выделениях кожи зависит от различных факторов. Так выявлена зависимость количественного содержания лактата в кожном экскрете от стресса [1], физических нагрузок [2].

Настоящая работа является продолжением упомянутых выше исследований и посвящена изучению зависимости количества экскретируемой кожей молочной кислоты от различных патологий, например, от заболеваний печени (холецистита). Забор кожного экскрета и определение в нём количественного содержания лактата проводили по ранее разработанному методу [3]. При этом установлено, что уровень лактата в выделениях кожи у больных холециститом превышает норму в 2-3 раза. Исследования также показали, что высокий уровень экскретируемого кожей лактата сохраняется у реципиентов и после холецистэктомии. По нашему мнению, причиной этого может служить нарушение процесса превращения молочной кислоты в гликоген, который, как известно, происходит в печени. Важно отметить, что при других видах патологий (сердечно-сосудистые и онкологические заболевания, сахарный диабет) уровень лактата в кожном экскрете заметно не отличался от нормы. Данные исследовательской работы могут быть использованы в клинической практике для раннего диагностирования заболеваний печени.

Список литературы.

1. Савин Г.А., Перфильева О.Н. // Клиническая лабораторная диагностика, 1998. № 11. С. 7.
2. Савин Г.А., Ушакова Е.В., Перфильева О.Н. // Теория и практика физической культуры, 2000. № 1. С. 18.
3. Храмов В.А., Савин Г.А. // Гигиена и санитария, 1995. № 4. С. 52.

# ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ ГИДРОЛИЗА ПЕНИЦИЛЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Демская Е.В.

*Тверской государственный университет*

Антибиотики группы пенициллина широко применяются в медицинской практике для лечения различных инфекционных заболеваний. Исследованию химии этих веществ посвящены многочисленные работы. Литературный поиск показал, что проведенные исследования кинетики гидролиза пенициллинов отрывочны, а их результаты в ряде случаев опубликованы в труднодоступных источниках. В то же время есть все основания полагать, что детальное исследование кинетики гидролиза в растворах пенициллинов может представлять как научный, так и практический интерес.

В данной работе поляриметрическим методом исследована кинетика распада в водных растворах антибиотиков группы пенициллина: бензилпенициллина, ампициллина и амоксициллина. Получены результаты исследования растворов антибиотиков при различных pH среды: для бензилпенициллина pH = 1, 6.25, 8.9; для ампициллина pH = 1, 5.33, 9.5; для амоксициллина pH = 1, 5.33, 8.9; что соответствует различным формам существования антибиотиков в водных растворах (недиссоциированная кислота, катион, биполярный ион, анион). В качестве буферных растворов были использованы универсальные буферные растворы и соляная кислота. Рассчитаны средние константы скорости распада при различных pH среды.

Средние константы скорости  $k_{cp}$ , (1/мин)

pH	бензилпенициллина	ампициллина	амоксициллина
1	0.00354	0.00358	0.0017
5.33	-	0.00132	0,0001
6.25	0.0002	-	-
8.9	0.0025	-	0.0027
9.5	-	0.00556	-

На основе полученных данных был сделан вывод, что распад антибиотика проходит в одну стадию и скорость распада зависит от pH среды. Показано, что в слабокислой среде антибиотик наиболее стабилен, так как при сильнокислой и щелочной средах скорость реакции распада значительно ускоряется.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С АМПИЦИЛЛИНОМ, АМОКСИЦИЛЛИНОМ И ЦЕФАЛЕКСИНОМ

Демская Л.В.

*Тверской государственный университет*

Ампициллин, амоксициллин и цефалексин – широко применяемые в медицинской практике  $\beta$ -лактамы антибиотики. В отличие от многих других пенициллинов и цефалоспоринов молекулы НАmp, НАxp и НСрх содержат аминогруппу, которая придает им способность образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов. Целью данной работы было исследование взаимодействия  $\text{Amp}^-$ ,  $\text{Axp}^-$  и  $\text{Cpx}^-$  с серебром(I), которое обладает своеобразными комплексообразующими свойствами и высокой биологической активностью. Каких-либо литературных данных по исследованию комплексообразования в этих системах нами найдено не было.

Для исследования комплексообразования кислые растворы, содержащие  $\text{AgNO}_3$  и антибиотик в форме катиона ( $\text{H}_2\text{L}^+$ ) в мольном соотношении 1:3 на фоне 0.1 моль/л  $\text{KNO}_3$  титровали раствором  $\text{NaOH}$ , измеряя одновременно pH и потенциал Ag-селективного электрода ( $E$ ) относительно электрода сравнения, соединенного с титруемым раствором электролитическим ключом, заполненным 1 моль/л раствором  $\text{KNO}_3$ .

Для определения состава и устойчивости образующихся комплексов был проведен математический анализ результатов титрования нелинейным методом наименьших квадратов с использованием специализированной программы New DALSFЕК, которая позволяет учитывать несколько откликов (в данном случае pH и  $p[\text{Ag}]$ ). Критерием адекватности математической модели равновесий является минимизация суммы квадратов отклонений (**SS**). Было обнаружено, что в нейтральной и щелочной среде  $\text{Amp}^-$ ,  $\text{Axp}^-$  и  $\text{Cpx}^-$  взаимодействуют с  $\text{Ag(I)}$  с образованием моно- и билигандных комплексов, сосуществующих в растворе, а также определены константы образования данных комплексов.

L	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	Условия определения	SS
$\text{Amp}^-$	$3.37 \pm 0.03$	$6.27 \pm 0.07$	20 °C, $I = 0.1$ ( $\text{KNO}_3$ )	0.72
$\text{Axp}^-$	$3.26 \pm 0.04$	$6.05 \pm 0.06$	20 °C, $I = 0.1$ ( $\text{KNO}_3$ )	0.73
$\text{Cpx}^-$	$3.72 \pm 0.03$	$7.36 \pm 0.04$	20 °C, $I = 0.1$ ( $\text{KNO}_3$ )	0.86



## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОРФИРИНОВ**

<sup>1</sup>Жиентаев Т.М., <sup>1</sup>Мелик-Нубаров Н.С., <sup>2</sup>Соловьёва А.Б.

<sup>1</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,*

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук*

Большой интерес к порфиринам вызван их способностью избирательно накапливаться в опухолевых клетках. Если впоследствии облучить такую клетку светом с определённой длиной волны, то молекула красителя переходит в возбуждённое состояние. При столкновении такой молекулы с растворённым кислородом, он может переходить в синглетное состояние. В свою очередь, известно, что синглетный кислород является очень сильным окислителем, поэтому генерация таких молекул в клетке приводит к разрушению внутриклеточных компонентов и гибели. Этот подход носит название фотодинамической терапии и уже применяется для лечения рака.

В настоящее время известно большое количество различных порфириновых красителей, различающихся по фотокаталитической активности. Однако в медицинской практике могут применяться лишь водорастворимые порфирины. В то же время большинство соединений этого типа плохо растворимо в воде. В настоящей работе мы исследовали способность как растворимого, так и нерастворимого в воде порфирина взаимодействовать с мицеллами полимерных ПАВ и проявлять фотокаталитическую активность в водной среде.

Оказалось, что изученные порфирины способны с высокой эффективностью включаться в мицеллы блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида (плюроники). При этом его фотокаталитическая активность, измеряемая по скорости фотоокисления водорастворимого субстрата, сильно зависела от природы ПАВ и соотношения порфирин/ПАВ в мицелле, а также от способа приготовления исследуемого раствора. В то же время, фотокаталитическая активность порфиринов по отношению к мембранному пептиду, встроенному в липидные везикулы, наоборот, либо снижалась с ростом концентрации плюроника, либо оставалась неизменной в зависимости от используемого порфирина. Также были поставлены эксперименты с нормальными и трансформированными фибропластами мыши.

Полученные данные указывают на возможность регуляции фотокаталитической активности порфиринов при их взаимодействии с полимерами.

Работа поддержана грантом Президиума РАН ГК № 10002-251/ОХНМ-04/125-121/200504-032

**ИЗУЧЕНИЕ БИОПОДОБНОСТИ РЕЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ  
НЕСШИТОГО ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА В УСЛОВИЯХ  
ПОНИЖЕННОЙ ГИДРАТАЦИИ**

Жукова С.В., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.

*Химический институт им. А. М. Бутлерова КГУ, Казань*

Изучение влияния структурных параметров, таких как сшивка и состав макромолекул, на способность полимеров проявлять биоподобные рецепторные свойства (рецепторные свойства близкие к свойствам белков) по отношению к органическим сорбатам, является важным элементом рационального дизайна соединений и материалов для химических сенсоров. К настоящему времени достигнут относительно скромный прогресс в определении структурных параметров полимера, необходимых для проявления им рецепторных свойств близких к свойствам белков.

В настоящей работе был проведен сопоставительный анализ рецепторных свойств несшитого поли-N-изопропилакриламида с рецепторными свойствами белков: трипсина, рибонуклеазы, а также с сорбционными свойствами его сшитого аналога. Статическим методом парофазного газохроматографического анализа были определены изотермы сорбции паров органических соединений на осушенных поли-N-изопропилакриламиде, трипсине и рибонуклеазе, в сопоставимых условиях. Изотермы сорбции паров органических соединений на сшитом поли-N-6-аминогексилакриламиде были получены в нашей лаборатории ранее, [1].

Показано, что рецепторные свойства высушенного полимера существенно отличаются от сорбционных свойств высушенных белков. Видимо это является следствием пластификации полимера растворителями с относительно крупными молекулами, такими как бензол, диоксан, хлороформ. Также было обнаружено, что высушенный поли-N-изопропилакриламид в отличие от высушенных белков не проявляет эффекта «исключения сорбата по объему».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №03-03-96188-р2003татарстан), программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» с участием CRDF и Министерства образования и науки РФ (проект REC007), программы «Университеты России» (грант УР.05.01008).

**Литература**

1. Gorbachuk V.V., Mironov N. A., Solomonov B. N., Habicher W. D. «Biomimetic Cooperative Interactions of Dried Cross-Linked Poly(N-6-aminohexylacrylamide) with Binary Mixtures of Solvent Vapors» // *Biomacromolecules*, 2004, V.5, P. 1615-1623.

# **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМФИФИЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Заборова О.В., Павлов Д.Н.

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

Амфифильные блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида (плюроники, проксанола), встраиваясь в липидную мембрану влияют на ее структуру и барьерные свойства. Изменения, производимые плюрониками в структуре мембран раковых клеток, позволяют понизить устойчивость раковых клеток по отношению к противоопухолевым антибиотикам.

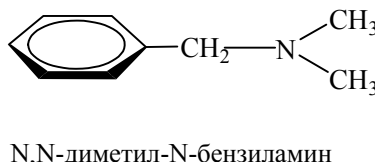
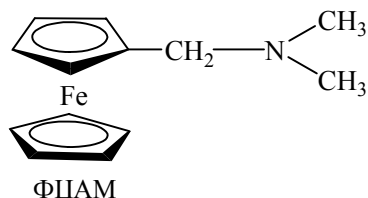
В работе было исследовано влияние ряда блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида различной структуры на проницаемость модельных липидных мембран. Было показано, что в случае лецитиновых липосом более сильный эффект по дестабилизации липидного бислоя проявляют полимеры с более сложной структурой. При переходе к смешанным лецитин-холестериновым липосомам, более точно моделирующим состав и физико-химические свойства клеточных мембран, снижается эффект от воздействия всех исследованных в работе сополимеров. Нами было установлено, что качественная зависимость эффектов полимеров от их структуры сохраняется, при этом присутствие холестерина сильнее сказывается на полимерах с более сложной структурой.

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНА И АМИНА

Заикина А.В., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б.

*Институт органической химии УНЦ РАН*

В работе рассматривается влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин (ФЦАМ) и N,N-диметил-N-бензиламина на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА).



Введение добавки ФЦАМ в иницирующую систему с пероксидом бензоила (ПБ) приводит к повышению начальной скорости полимеризации ММА по сравнению со скоростью полимеризации без добавки. По концентрационным зависимостям скорости полимеризации были рассчитаны порядки по инициатору – ПБ при 60, 45, 30 и 0 °С: 0,21, 0,33, 0,29, 0,04; и ФЦАМ: 0,22, 0,3, 0,34, 0,41, соответственно. Суммарный порядок близок к 0,5, что свидетельствует об образовании иницирующей системы радикального типа. Аналогичные значения были получены ранее и для системы ферроцен – ПБ [1]. По температурным зависимостям рассчитано значение энергии активации полимеризации, иницируемой системой ПБ – ФЦАМ, равное 45,7 кДж/моль и близкое к энергии активации для системы ПБ – ферроцен (48,3 кДж/моль [1]). При исследовании полимеризации ММА в присутствии иницирующей системы ПБ - N,N-диметил-N-бензиламин порядок по бензиламину оказался равным 0,1 (60 °С), 0 (45 °С), -0,1 (30 °С), а порядок по ПБ в этой системе составил 0,4 (60 °С), 0,37 (45 °С), 0,27 (30 °С). Энергия активации полимеризации с участием N,N-диметил-N-бензиламина - 130 кДж/моль, что превышает величину для обычной радикальной полимеризации ММА, инициированной ПБ. Можно заключить, что определяющую роль при полимеризации в присутствии системы ПБ – ФЦАМ играет ферроценильная функциональная группа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087а), Фонда поддержки научных школ (грант НШ-728.2003.3).

1. Юмагулова Р.Х. Автореф. дис....канд. хим. наук. Уфа: Ин-т органич. химии Уфимского научного центра РАН, 2000.

## СРАВНЕНИЕ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНОЦЕНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Исламова Р.М., Пузин Ю.И.

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа*

Исследовано влияние цирконодихлорида ЦРЦ, инденцирконодихлорида ИЦРЦ и системы ИЦРЦ + 3,6-бис-(о-карбокисбензоил)-N-изопропилкарбазол ДКН на радикальную полимеризацию метилметакрилата ММА, инициированную пероксидом бензоила ПБ.

При полимеризации ММА, инициированной ПБ в присутствии ЦРЦ, наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации в интервале температур 30-60°C, сопровождающееся уменьшением средневязкостной степени полимеризации. Эффективная энергия активации полимеризации в присутствии ЦРЦ составила  $25,7 \pm 0,5$  кДж/моль, что заметно ниже, чем в случае инициирования только ПБ (80 кДж/моль).

Исследование полимеризации ММА, инициированной системой ПБ + ИЦРЦ, показало, что ИЦРЦ практически не влияет на начальную скорость процесса при 60 и 45°C и снижает ее при 30°C по сравнению с полимеризацией, инициированной ПБ и ЦРЦ + ПБ. При этом средняя степень полимеризации уменьшается при всех исследованных температурах. Энергия активации полимеризации составила  $29,5 \pm 0,5$  кДж/моль.

Введение ДКН в инициирующую систему ИЦРЦ + ПБ приводит к синергическому влиянию добавок на скорость полимеризации. Начальная скорость полимеризации этой системы больше по сравнению со скоростями полимеризаций, инициированных двухкомпонентными системами. Энергия активации равна 50,0 кДж/моль.

Комплексообразование компонентов инициирующих систем изучали методом ИК-спектроскопии. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии соединений циркония, отличается высоким содержанием синдиотактических структур, достигающих 65-70%. При этом полимеры, синтезированные с использованием системы ИЦРЦ + ПБ и ИЦРЦ + ДКН + ПБ имеют заметное содержание фрагментов изостерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32087а), Фонда поддержки научных школ (грант НШ-728.2003.3).

## СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ β-ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кажмуратова А.Т., Ряскова У., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Казахстан*

Объектами нашего исследования являются гели на основе сополимеров β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты (β-ВОЭА АК) с ненасыщенными карбоновыми кислотами акрилового ряда – акриловой и метакриловой (АК и МАК). Синтезированный на кафедре органической химии и полимеров мономер - β-ВОЭА АК, имея в своем составе две неравнозначные связи, выступает в роли как сомономера, так и сшивающего агента. Полифункциональность данного соединения определяет высокую чувствительность его гидрогелей к внешним стимулам и делает перспективными объектами для практического применения. Следует отметить, что полимеры на основе акриловых мономеров относят к известным стимулчувствительным гидрогелям благодаря наличию в их составе достаточного количества реакционноспособных групп.

В настоящем докладе представлены результаты исследования влияния различных внешних факторов (рН среды, ионной силы, качества растворителей) на поведение гелей на основе вышеупомянутых сополимеров. Так, исследуемые нами гели проявили высокую чувствительность к изменению кислотности среды. Являясь анионными, гидрогели на основе сополимеров β-ВОЭА АК с АК и МАК набухают в щелочной, а в кислой среде коллапсируют. Наряду с этим, полученные гели восприимчивы и к добавкам низкомолекулярных солей (NaCl и CaCl<sub>2</sub>). Анализ экспериментальных данных показал, что изучаемые полимерные сетки проявляют свойства, характерные для типичных полиэлектролитных гелей, сокращая по мере увеличения концентрации электролита. При изучении влияния смеси органических растворителей с водой установлена аналогичная закономерность – по мере возрастания доли органической составляющей смеси происходит заметное уменьшение набухающей способности образцов полимеров. В наиболее практически значимом интервале температур (25-50 °С) исследуемые гели оказались термически устойчивыми.

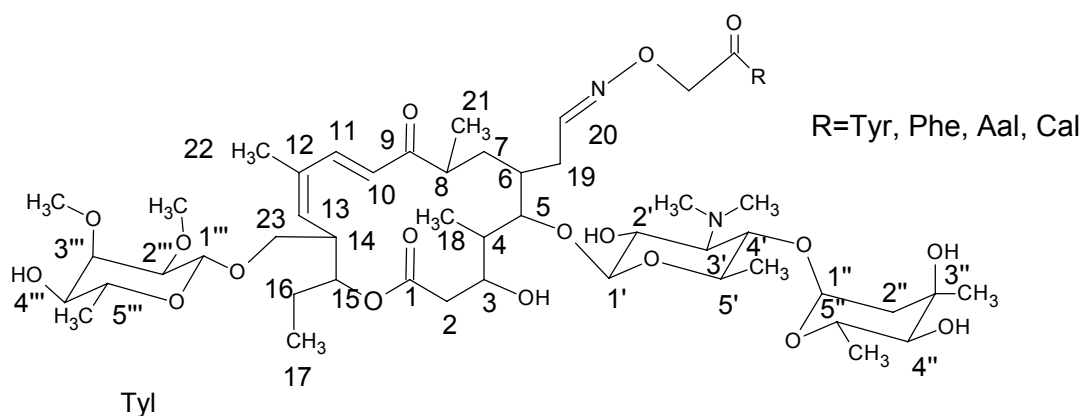
Таким образом, нами получены новые восприимчивые гидрогели с избирательной чувствительностью к внешним стимулам.

# СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИМОВ ТИЛОЗИНА, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ АРОМАТИЧЕСКИХ И НУКЛЕОАМИНОКИСЛОТ

Карпенко В.В., Сумбатян Н.В.

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

Тилозин, антибиотик - макролид, является ингибитором биосинтеза белка на стадии трансляции. Его действие основывается на том, что он связывается с рибосомным туннелем (РТ) таким образом, что его лактонное кольцо располагается перпендикулярно РТ, перекрывая большую часть его отверстия, то есть антибиотик механически препятствует прохождению синтезируемой полипептидной цепи белка сквозь РТ. Основываясь на известных данных о механизмах устойчивости микроорганизмов к макролидам, с одной стороны, и результатах рентгеноструктурного анализа комплексов пептидных аналогов антибиотиков тилозинового ряда с большой субъединицей рибосомы, с другой стороны, мы сконструировали серию новых потенциально активных аналогов тилозина, действующих против резистентных штаммов бактерий.



Новые аналоги тилозина получены путем модификации альдегидной группы тилозина псевдодипептидами, включающими остатки ароматических аминокислот и аминокислот, несущих в своей боковой цепи нуклеиновые основания (аденин и цитозин). В рамках исследования осуществлен синтез ряда пептидов, в состав которых входят остатки 2-аминооксиуксусной кислоты, а также ароматических аминокислот (фенилаланин (Phe), тирозин (Tyr)) либо нуклеоаминокислот (3-(аденин-9-ил)аланин (Aal), 3-(цитозин-1-ил)аланин (Cal)). Разработан способ присоединения полученных псевдопептидов к антибиотику путем взаимодействия гидроксилламинной функции пептида с С-20 альдегидной группой тилозина.

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Карпюк Л.А., Перминова И.В., Пономаренко С.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой обширный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых [1]. ГВ определяют формы существования редокс-активных металлов и органических соединений в окружающей среде, связывают их в комплексы, снижая миграционную способность в окружающей среде и биодоступность для живых организмов.

Указанные свойства определяют возможность практического применения ГВ в качестве комплексонов и сорбентов при очистке грунтовых вод. При этом для повышения эффективности ГВ особенно перспективной представляется их направленная модификация алкоксисиланами с целью получения высокоадгезионных производных, способных сорбироваться на минеральных поверхностях.

Предложено и реализовано два способа введения алкоксисилильных групп в структуру гуминовых веществ: с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана. Показано явное преимущество метода с использованием аminosилана, который позволяет получать гуминовые производные с высокой степенью модификации.

Для выборки препаратов различного происхождения показано, что степень модификации возрастает в ряду: угольные < водные < торфяные гуминовые кислоты, что связано с увеличением содержания карбоксильных и карбонильных групп в указанном ряду.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показано, что в результате присоединения 3-аминопропилтриметоксисилана к гуминовому каркасу образуются как амидная, так и иминная связи. При этом для ГВ различного происхождения характерен сходный набор продуктов реакции.

Установлено, что все алкоксисилильные ГВ обладают способностью необратимо сорбироваться на силикагеле из водной среды. При этом количество иммобилизуемых ГВ составляет от 80 до 100 мг на 1 г силикагеля.

Показано, что предложенный способ иммобилизации гуминовых производных из водной среды сравним по эффективности с общепринятым подходом, основанном на иммобилизации гуминовых веществ на аминированном силикагеле в среде органического растворителя [2, 3].

1. Орлов Д.С. Химия почв. Москва, Изд-во МГУ. 1992. 259 с.
2. Alexandre G.S.Prado, Barbara S. Miranda, JoseA.Dias. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. //Coll. And Surf. 2004. V. 242. P. 137-143.
3. L.K.Koopal, Y.Yang, A.J.Minnaard. Chemical immobilization of humic acid on silica. //Coll.and Surf. 1998.V. 141. P. 385-395.



## ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ЛАКТАМОВ В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

Колчин Д.В., Герасимова А.О., Галимов Л.Р., Спиридонова Р.Р., Галибеев С.С.

*Казанский государственный технологический университет*

Гетероциклические соединения, содержащие подвижный атом водорода, вырожденный на N-H связи, представляют существенный интерес с точки зрения взаимодействия с N=C=O группой изоцианатов с образованием N-замещённых лактамов. Подобные вещества способны при нагревании распадаться на исходные соединения, что и предопределяет их использование как модификаторов промышленных полиолефинов с улучшением адгезионных характеристик, так и активирующих агентов при получении полиамидов (ПА). Кроме того, квантово-химические расчёты показали, что N-замещённые лактамы могут быть использованы в качестве самостоятельного мономерного сырья при получении новых ПА.

Поэтому целью данной работы являлось синтезирование и изучение структуры и свойств N-замещённых лактамов на основе ряда моно- и диизоцианатов и лактамов с различным размером цикла и поиск путей их использования в полимерной химии. Так в ходе работы методами  $H^1$ -ЯМР и ИК-спектроскопией была подтверждена химическая структура синтезированных соединений, степень чистоты которых определялась жидкостной хроматографией и составила 97-99%. Установлены температуры деблокирования и проведён анализ этой величины в зависимости от строения соединения.

Полученные N-замещённые лактамы были заподимеризованы в присутствии Na-KЛ при температуре 150°C. С помощью гелепроникающей хроматографии была изучена молекулярная масса полученных полимеров и показано, что в процессе синтеза происходит нарастание молекулярной массы. Что свидетельствует о возможности использования их в качестве мономеров для получения новых ПА. Использование данных соединений в качестве активирующего агента анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, показало, что эффективность их активирующего действия выше по сравнению с используемыми в промышленности активаторами, например, такими как N-ацетилкапролактама.

Кроме того, введение синтезированных лактамов в полиолефины (полиэтилен, полипропилен, сополимер этилена с винилацетатом, поливинилацетат) позволило достичь значительных эффектов по увеличению адгезионных характеристик, при этом происходило повышение физико-механических свойств.

# **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ИНТЕГРАЗЫ ВИЧ-1 С ДНК МЕТОДОМ АФФИННОЙ МОДИФИКАЦИИ**

Королев С.П.

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

Интеграцию кДНК вируса иммунодефицита человека в геном зараженной клетки осуществляет вирусный фермент интегразы. Она катализирует две реакции: 3'-процессинг вирусной ДНК и встраивание вирусной ДНК в клеточную. С вирусной ДНК (ДНК-субстрат) интегразы взаимодействует строго сиквенс-специфично, тогда как в клеточной (ДНК-мишень) узнается любая нуклеотидная последовательность. Ранее показано, что взаимодействие с субстратом и мишенью происходит с одинаковой аффинностью, а так как структура комплекса интегразы и ДНК не известна, было интересно выяснить, происходит ли связывание вирусной и клеточной ДНК в одном или разных сайтах. Для ответа на этот вопрос мы решили использовать метод аффинной модификации.

Были синтезированы олигонуклеотиды, содержащие модификацию у 2'-атома углерода в различных положениях цепи. Из них формировали дуплексы, аналоги субстрата и мишени, способные ковалентно присоединяться к остатку лизина белка. Были получены зависимости выходов ковалентного комплекса от положения модификации в аналогах субстрата и мишени. Выбраны положения, для которых выход ковалентного комплекса максимален. Для этих комплексов проведен протеолиз белка и выделены конъюгаты олионуклеотида и пептида для последующего анализа методом масс-спектрометрии и определения аминокислотного остатка, ковалентно присоединенного к ДНК.

Другим важным аспектом изучения структуры комплекса интегразы ВИЧ-1 и ДНК, является изучение мультимерной организации интегразы. В литературе нет однозначной точки зрения, утверждается, что для реакции 3'-процессинга необходимы от 1 до 8 субъединиц интегразы. Для определения числа субъединиц интегразы были синтезированы модифицированные олигонуклеотиды. Из них сформированы дуплексы, аналоги субстрата, которые содержат модификацию в одном или нескольких положениях в одной или обеих цепях. Установлено, что к ДНК-субстрату ковалентно присоединяется, как минимум, 3 субъединицы интегразы.

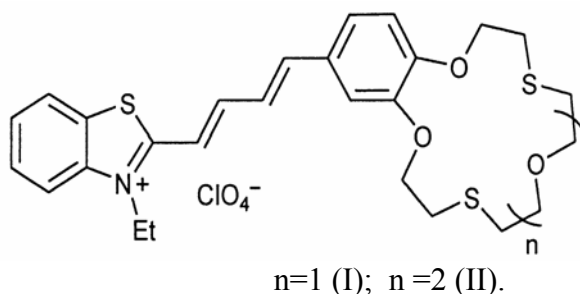
Работа поддержана грантами РФФИ 05-04-48743\_a, РФФИ-НЦНИ 04-04-22000\_a, МНТЦ 3197р.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНИЛЬНЫХ БЕНЗО-15(18)-ДИТИА- КРАУН-5(6)-ЭФИРОВ

Коршикова А.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.

ФГОУ ВПО «Московская Государственная Академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина»

Супрамолекулярные системы на основе монослоев бутаденильных бензо-15(18)-дитиа- краун-5(6)-эфиров (БДКЭ) (см. рисунок 1) на поверхности раздела фаз воздух- вода являются уникальными моделями для исследования процессов молекулярного узнавания и самоорганизации молекул, а введение таких соединений в полимерные пленки позволит получать молекулярные сенсоры, чувствительные к катионам тяжелых металлов.



Целью работы является формирование стабильных монослоев БДКЭ на поверхности раздела фаз. Изучены изотермы поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) на поверхности воды (отмечен постепенный рост значений до 380 мВ) и на поверхности 1 мМ растворов солей  $Hg(ClO_4)_2$  и  $Ag ClO_4$  (резкое увеличение величины примерно до 800 мВ). Эти результаты объясняются способностью БДКЭ к комплексообразованию с катионами тяжелых металлов ( $Hg^+$  и  $Ag^+$ ) за счет образования прочных координационных связей с двумя атомами серы дитиокраунэфирного фрагмента красителя. Изменение параметров для монослоев БДКЭ на поверхности растворов солей тяжелых металлов и воды свидетельствуют о комплексообразовании между макроциклом БДКЭ в монослое и катионом металла из водной субфазы.

Полученные результаты позволяют использовать БДКЭ для иммобилизации в различные типы пленок с получением сенсоров для мониторинга загрязнений водных сред катионами тяжелых металлов.

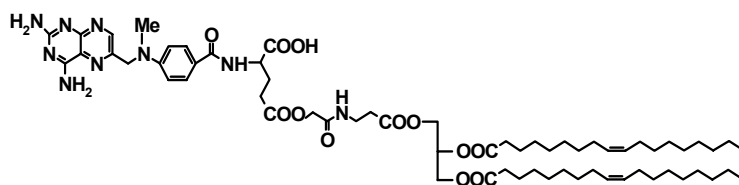
# ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПОСОМ, СОДЕРЖАЩИХ ЛИПИДНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА МЕТОТРЕКСАТА

Кузнецова Н.Р., Кандыба А.Г., Водовозова Е.Л.

*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН*

Включение химиотерапевтических препаратов в липосомы позволяет уменьшить их системную токсичность за счет пассивного транспорта липосом-носителей среднего диаметра 100-150 нм к опухолям. Ранее нами показано *in vivo*, что липосомы, несущие в мембране липофильное биodeградируемое производное сарколизина, обладают более сильным противоопухолевым эффектом по сравнению с исходным лекарством [1]. Цитостатик метотрексат (МТХ) также широко используется в онкологической клинике. Недавно мы синтезировали производное МТХ (I), предназначенное для встраивания в мембрану липосом:

Целью данной работы явилось исследование стабильности липосомной



конструкции и возможности получения препаратов длительного хранения. Моноламеллярные липосомы, состоящие из природных фосфолипидов и конъюгата (I) получали экструзией через мембранные фильтры с порами диаметром 100 нм. Дисперсии фракционировали по размерам методом гель-хроматографии и определяли содержание фосфолипидов колориметрически [2], а производного (I) - с помощью УФ-спектрометрии. Более 95% соединения (I) содержалось во фракции липосом. Показано, что липосомные дисперсии в физрастворе сохраняются без заметной агрегации в течение нескольких дней. По данным динамического лазерного светорассеяния и электронной микроскопии, после замораживания в жидком азоте и последующего размораживания наблюдались агрегаты липосом, которые диспергировались обработкой на УЗ-бане с образованием липосом начальных размеров.

1. Vodovozova E.L., Moiseeva E.V., Grechko G.K., Gayenko G.P., Nifant'ev N.E., Bovin N.V., Molotkovsky J.G. // *European Journal of Cancer*. 2000. V. 36. P. 942 – 949.
2. Леменовская А.Ф., Коен Я.М., Перевощикова К.А., Збарский И.Б., Дятловицкая Э.В., Бергельсон Л.Д. // *Биохимия*. 1976. Т. 41. С. 1000 – 1003.

# ПОЛУЧЕНИЕ МУТАНТОВ КРАСНОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА mRFP1 МЕТОДОМ САЙТ-НАПРАВЛЕННОГО МУТАГЕНЕЗА

Куклина Е.Н.

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

Флуоресцентные белки используются в современной молекулярной биологии для визуализации процессов, происходящих в биологических системах. Отличительным свойством белков этого семейства является способность образовывать хромофор (гетерогруппу, отвечающую за флуоресценцию и окраску белка), путём посттрансляционной модификации полипептидной цепи без участия каких-либо кофакторов или специфических ферментов. Спектральный диапазон флуоресценции этих белков простирается от голубой области спектра при 460нм до 640нм в красной области. Длинноволновое излучение флуоресцентных белков имеет большее практическое значение по сравнению с излучением, приходящемся на другие области спектра, с точки зрения увелечения отношения уровня сигнала к шуму.

Методом сайт-направленного мутагенеза были получены мутанты мономерного красного флуоресцентного белка mRFP1 с целью исследования взаимосвязи структуры белка и его флуоресцентных свойств. Точечные мутации производились по 66 положению (первый из аминокислотных остатков в триаде, образующей хромофор) методом перестройки плазмидной ДНК. Полученными плазмидными векторами, несущими соответствующий ген белка-мутанта, были трансформированы клетки *E.coli*. Плазмидные ДНК выросших клонов были выделены и проанализированы. Отбор мутантов производился с применением методов рестриктоного анализа, ПЦР и частичного секвенирования. Структура генов полученных мутантов была доказана с помощью полного секвенирования.

Мутантными плазмидными ДНК были трансформированы клетки *E.coli*. Из выросшей биомассы клеток-суперпродуцентов методом никель-афинной хроматографии были выделены экспрессируемые белки. Пробы белков были подвергнуты диализу для очистки. Далее были определены спектральные свойства мутантов. Для каждого белка были получены спектры поглощения, спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции. Установленно, что замена в 66 положении Gln на любую другую аминокислоту приводит к значительным изменениям оптических свойств исходного белка. Это свидетельствует о чувствительности флуоресценции белка к аминокислотным заменам по данной позиции.

**МЕТИЛ[5-(2-ТИЕНИЛ-КАРБОНИЛ)-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ]-  
КАРБАМАТ КАК КОАКТИВАТОР АПОПТОЗА В КЛЕТКАХ ЛИНИИ HELa,  
ГИПЕРЭКСПРЕССИРУЮЩИХ АНТИАПОПТОТИЧЕСКИЙ ОНКОГЕН *bcl-2***

Ломакин А.Ю.

*НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского,*

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Исследованиям по проблеме апоптоза, или запрограммированной клеточной гибели (PCD), с течением времени отводится все больше места в современной молекулярной генетике и клеточной биологии. В ходе работ по данному направлению было установлено, что в регуляции PCD принимают участие гены семейства *bcl-2*. Показано, что гиперэкспрессия антиапоптотического белка Bcl-2 повышает жизнеспособность клеток и, в большинстве случаев, снижает чувствительность опухолевых клеток к воздействию химиотерапевтических агентов. Была предпринята попытка проведения фармакотерапии опухолей, характеризующихся повышенной экспрессией Bcl-2, с использованием цитокинов семейства факторов некроза опухолей (TNF). Однако широкое применение TNFs в клинической практике оказалось ограниченным, ввиду их низкой апоптогенной активности в отношении многих типов карцином. В настоящем исследовании нами была получена клеточная модель карциномы с гиперэкспрессией Bcl-2: клоны клеток карциномы шейки матки человека линии HeLa, стабильно трансфецированные ДНК-конструкцией, несущей вставку кДНК антиапоптотического онкогена *bcl-2* (HeLa-*bcl-2*). На данной модели проводилась оценка эффективности стимуляции PCD при комбинированном воздействии лигандов семейства TNF и метил[5-(2-тиенил-карбонил)-1Н-бензимидазол-2-ил]-карбамата – синтетического соединения, называемого в медико-биологической литературе «нокодазол». Нокодазол, специфически взаимодействует с тубулином микротрубочек и вызывает их быстрое разрушение в культивируемых клетках млекопитающих. Нокодазол работает как антимиотоген и стимулирует гибель клеток по типу «митотической катастрофы», за счет разрушения веретена деления. В наших экспериментах ни лиганды семейства TNF, ни нокодазол не инициировали PCD в клетках HeLa-*bcl-2*. Однако их совместное воздействие приводило к 40-50%-ной гибели клеточной популяции путем PCD. Таким образом, нокодазол, традиционно используемый как антимиотоген, может выступать и как коактиватор апоптоза в резистентных опухолевых клетках.

Работа выполнена при поддержке Стипендиального Фонда Президента РФ (00-43).

## **ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО АКТИВНОГО ИНТЕРЛЕЙКИНА-6 ЧЕЛОВЕКА**

Лыгина А.С., Спиридонова В.А.

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

Целью данной работы является оптимизация условий экспрессии, выделения и ренатурации рекомбинантного интерлейкина-6 человека (hIL-6), а так же изучение его стабильности.

Ген рекомбинантного IL-6 человека (rhIL-6) был наработан методом PCR и заклонирован в плазмиду pET 28a+ по участкам рестрикции NdeI и XhoI. Использованная схема клонирования привела к синтезу рекомбинантного белка, содержащего 20 дополнительных аминокислотных остатков, включая 6 остатков гистидинов на N-конце, что позволило очистить белок методом аффинной хроматографии при использовании специального сорбента с иммобилизованными ионами Ni<sup>2+</sup> (Ni-NTA-агароза). Выход белка составил 5 мг/л культуры клеток. Поскольку для выделения белка используются денатурирующие агенты, его функциональная активность определяется условиями ренатурации. В связи с этим большое внимание было уделено выбору условий ренатурации. Были использованы различные системы диализов для перехода от денатурирующего раствора с 6M гуанидин-гидрохлоридом к буферу, содержащему 10% глицерин. Эффективность ренатурации белка и его функциональную активность оценивали следующими методами: ELISA, проточной цитометрией, круговым дихроизмом (КД) и калориметрией. Сравнение спектров КД препаратов rhIL-6 отличающихся условиями ренатурации с тестом на функциональную активность (димеризация рецептора gp130 ) показало корреляцию между содержанием  $\alpha$ -спиралей и эффективностью воздействия на рецепторный аппарат клетки.

Работа поддержана грантами РФФИ 05-04-49750, РФФИ-ГФЕН 04-04-39014.

# **ВЫБОР СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА МАСЛА СОФЛОРА**

Майдина, Белова А.Б.

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

В последнее время линолевая кислота (цис,цис-октадекадиен-9-12-овая кислота) широко используется в качестве компонента лекарственных средств в терапии и при профилактике многих серьезных заболеваний, таких как метаболический синдром А, атеросклероз, дислипотеидемия, ишемическая болезнь. В организме человека и животных линолевая кислота является предшественником арахидоновой кислоты. Известно, что из всех известных в настоящее время масличных культур наибольшее содержание остатков ненасыщенных кислот - линолевой и олеиновой наблюдается в масле софлора красильного (*Carthamus tinctori*) – 92%. Наиболее перспективным способом получения свободных жирных кислот из триглицеридов растительных масел представляется ферментативный гидролиз под действием липаз, в процессе которого не происходит окисления двойных связей жирных кислот.

Методом рН-статирования были изучены параметры реакции ферментативного гидролиза масла софлора под действием липазы в микрогетерогенной системе вода-масло-ПАВ, в качестве ПАВ использовали дезоксихолат натрия. Изучена стабильность эмульсии в зависимости от условий ее приготовления. Из стехиометрии реакции следует, что продуктами гидролиза являются два остатка жирных кислот и моноглицерид. Были получены полные кинетические кривые накопления свободной жирной кислоты в данной системе. Изучено влияние содержания масла на положение равновесия в системе. Для подтверждения наличия в системе искомого продукта – свободной линолевой кислоты был подобран элюент (гексан:этилацетат:уксусная кислота) и проведен анализ методом ТСХ. Варьируя рН среды после проведения ферментативной реакции удалось выделить свободную жирную кислоту путем последовательных экстракций в органическую фазу, а также отделить продукт от ПАВ, в качестве органической фазы использовали гексан.



## **КОНСТРУИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИБУПРОФЕНА СО СНИЖЕННЫМ УРОВНЕМ УЛЬЦЕРОГЕННОГО ДЕЙСТВИЯ**

<sup>1</sup>Мухаметов А.Д., <sup>1</sup>Утяшева А.С., <sup>1</sup>Хайруллина В.Р., <sup>1</sup>Гарифуллина Г.Г.,

<sup>1</sup>Герчиков А.Я., <sup>2</sup>Тюрина Л.А., <sup>3</sup>Зарудий Ф.С.

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа,*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,*

<sup>3</sup>*Институт органической химии уфимского научного центра РАН, Уфа*

К настоящему времени известно, что основной причиной возникновения ulcerogenic эффекта от применения нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) является ингибирование активности циклооксигеназы-1 (ЦОГ-1), представляющей собой ключевой фермент в метаболизме арахидоновой кислоты – предшественника простагландинов. В то же время механизм действия НПВП связан с ингибированием её структурного изомера – циклооксигеназы-2 (ЦОГ-2), экспрессия которого существенно увеличивается на фоне развития воспаления.

С использованием методов теории распознавания образов, на базе компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design) сформирована математическая модель прогноза избирательности ингибирующего действия НПВП с уровнем распознавания 85 %. На базе ЦОГ-2 – селективных структурных признаков проведена модификация структуры неселективного препарата ибупрофена. Первоначально в рамках сформированной модели определена приоритетность мест замены в исходной структуре с целью выявления высокоульцерогенных фрагментов. В дальнейшем осуществлена поочередная замена соответствующих фрагментов структуры, в результате которой получено 8 потенциально высокоселективных ингибиторов ЦОГ-2. Кроме того, осуществлен выход на 1 структуру с известной избирательностью относительно ЦОГ-2, что доказывает высокую вероятность наличия у спрогнозированных структур заявленной активности.

Все 8 полученных модификаций ибупрофена рекомендуются к синтезу и дальнейшим испытаниям как возможные перспективные представители НПВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта «Развитие научного потенциала высшей школы» (2006-2008 годы).

## ЭПИТОПНОЕ КАРТИРОВАНИЕ С-ДОМЕНА АНГИОТЕНЗИН-ПРЕВРАЩАЮЩЕГО ФЕРМЕНТА

<sup>1</sup>Напёрова И.А., <sup>1</sup>Кост О.А., <sup>2</sup>Данилов С.М.

<sup>1</sup>МГУ им. Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>Department of Anesthesiology, University of Illinois at Chicago

Ангиотензин-превращающий фермент (АПФ) - ведущий фактор ренин-ангиотензиновой системы,  $Zn^{2+}$ -зависимая пептидаза, состоящая из двух доменов, каждый из которых содержит каталитически активный центр. Одним из методов выявления функционально важных участков на поверхности белков является определение эпитопов связывания специфических антител.

В данной работе мы провели эпитопное картирование поверхности С-домена АПФ человека с помощью панели из 8 моноклональных антител (mAb). Определено связывание mAb с С-доменом АПФ и выявлено антитело, ингибирующее активность фермента (4Е3). Определена конкуренция mAb за связывание с С-доменом АПФ методом иммуносорбции: три пары антител имеют сильную степень перекрывания эпитопов связывания (>75%), для одной пары характерна средняя степень перекрывания (около 50%) и для трех пар – слабая степень (менее 25%). На основе полученных данных построена диаграмма, показывающая конкурентный или неконкурентный характер связывания mAb с ферментом. Сравнение первичных аминокислотных последовательностей С-доменов АПФ человека и шимпанзе выявило три отличающихся аминокислотных остатка - 677, 730 и 1269. С АПФ шимпанзе не связывались антитела 1В8, 1Е10 и 4Е3, при этом mAb 1В8 не конкурировало за эпитоп связывания с двумя другими антителами. Оказалось, что остаток 1269 не является функционально важным и не влияет на связывание антител с С-доменом. С другой стороны, мутация 616 остатка в С-доме (находящегося рядом с 677 остатком в структуре белка) привела к полной отмене связывания mAb 1Е10, но не mAb 1В8 и 4Е3. Таким образом, остаток 616 и 677 входит в эпитоп связывания mAb 1Е10, остаток 677 – в эпитоп связывания mAb 4Е3, остаток 730 – в эпитоп связывания mAb 1В8. Анализ всех полученных данных позволил нам очертить две области на поверхности С-домена АПФ, где находятся эпитопы связывания 7 антител.

# ВЛИЯНИЕ ПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Насретдинова Р.Н., Койфман О.И., Монаков Ю.Б.

Башкирский Государственный университет,

Ивановский государственный химико-технологический университет

В настоящей работе исследованы молекулярные характеристики полиметилметакрилата, полученного в присутствии иницирующей системы: пероксид бензоила - 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (I), а также его металлокомплексов. Полимеризация проводилась при температуре 60<sup>0</sup>С и различных концентрациях порфирина. В качестве металлов в металлокомплексах выступили Ti (II), Zr (III) и Co(IV). Установлено, что значения молекулярных характеристик (среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы) полимеров, полученных в присутствии порфиринов, снижаются по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии только перекиси бензоила.

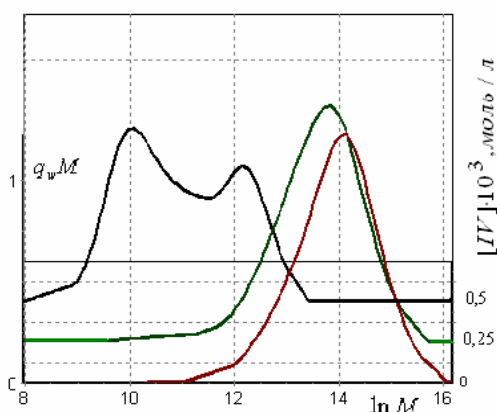


Рис. 1. Кривые ММР ПММА, полученного на системе ПБ-IV при различных концентрациях IV.  $T_{\text{пм}}=60^0$  С.

Наличие атомов металлов в комплексах порфиринов заметно усиливает влияние соединений на свойства полимера. Влияние комплексов II, III на молекулярные характеристики во многом сходно с безметальным порфирином. Специфичным является изменение молекулярных масс ПММА в присутствии кобальтпорфирина (IV). С увеличением его концентрации значения молекулярных масс резко снижаются, а при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л выделить полимер не удалось.

Также было установлено, что с изменением концентрации кобальтпорфирина меняют вид и кривые молекулярно-массовых распределений (рис. 1). Если в отсутствии добавки и при концентрации кобальтпорфирина  $0,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л кривые имеют мономодальный вид, то при концентрации  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л появляется бимодальное распределение.

Вероятно, это связано с тем, что для комплексов кобальта характерно образование комплекса с радикалами роста, что ограничивает процесс кинетически, но дает возможность его осуществления в режиме "живых" цепей.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ МИОЗИНА ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР И МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

<sup>1,2</sup>Новиков В.В., <sup>2</sup>Burr A.R., <sup>2</sup>Thomas D.D., <sup>2</sup>Несмелов Ю.Е.

<sup>1</sup>*Институт Молекулярной Биологии им. В.А.Энгельгардта РАН, Москва,*

<sup>2</sup>*Department of Biochemistry, Molecular Biology, and Biophysics, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, USA*

В настоящее время активно предпринимаются попытки одновременного использования методов спиновых меток и молекулярной динамики (МД) для исследования структурных изменений глобулярных белков и других биологических макромолекул [1]. Целью настоящего исследования была разработка методики сравнения данных, полученных из спектроскопии ЭПР и из расчетов, проведенных при помощи метода молекулярной динамики. В качестве исследуемого вещества был использован мышечный миозин. Такие попытки уже имели место ранее (см., например, [2]), но достичь однозначно трактуемых результатов, хорошо согласующихся с экспериментом, не удавалось.

Были рассчитаны траектории МД для трех основных состояний миозина во время взаимодействия с актином. Для расчета спектров ЭПР была использована следующая модель: быстрая переориентация спиновой метки относительно носителя приводит к частичному усреднению компонент магнитных тензоров, а медленное движение всей белковой глобулы описывается как изотропная броуновская диффузия в растворе. Исходя из траекторий МД, были вычислены угловые функции распределения, описывающие переориентацию спиновой метки. Эти данные затем использовались для частичного усреднения компонент магнитных тензоров, которые впоследствии применялись для расчета спектров ЭПР при помощи стандартного метода - решения стохастического уравнения Лиувилля [3]. Симулированные спектры демонстрируют весьма хорошее согласование с экспериментом.

Разработанный в этом исследовании метод может найти применение не только в исследовании актин-миозинового АТФ-азного цикла, но и для изучения механизмов функционирования любых других белков.

## Литература.

1. H.J. Steinhoff, W.L. Hubbel, *Biophys. J.*, 1996, **71**, 2201.
2. L.E. LaConte, V. Voelz, W. Nelson, M.Enz, D.D.Thomas, *Biophys. J.*, 2002, **83**, 1854.
3. D.E. Budil, S. Lee, S. Saxena, J.H. Freed, *J. Magn. Res.*, 1996, **120**, 155

## **АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

<sup>1</sup>Тураев А.С., <sup>1</sup>Нормахаматов Н.С., <sup>2</sup>Мухаммедов И.М., <sup>1</sup>Чуркина К.М.

<sup>1</sup>*Институт Биоорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан*

<sup>2</sup>*Ташкентский Медицинская Академия Республики Узбекистан*

Поиск, создание и разработка антимикробных препаратов является актуальной проблемой в лечении различных инфекционных заболеваний. В этом отношении представляется важным сульфат производные полисахаридов и разработаны на их основе высокоэффективные антибактериальные препараты, в том числе против ВИЧ/СПИД – инфекции. Причем антибактериальная активность препаратов зависит от молекулярной массы и от расположения сульфатных групп в ангидроглюкопиранозном звене полисахарида. В данном сообщении обсуждаются результаты регулируемого синтеза сульфат производных целлюлозы и испытание антимикробной их активности.

Проведены исследования по синтезу сульфатов целлюлозы с различной степенью замещения (СЗ), с регулируемым расположением сульфатных групп в ангидроглюкопиранозном звене и молекулярной массой (ММ). Исследована в условия *in vitro* антимикробная активность полученных образцов сульфатов целлюлозы и доказано, что сульфаты целлюлозы начиная, со СЗ 1.0 проявляет антимикробную активность по отношению к грамотрицательным и грамположительным микробам, причем активность препаратов скачкообразно усиливается при СЗ, больше чем 2,2. Чувствительность микроба Эшерихин ЛН резко увеличивается с увеличением СЗ. Зона задержки роста микробов Эшерихин ЛН при СЗ 2.1 равна 6.0 мм., тогда как при СЗ 2.7.равна 16 мм. Наблюдается, что сульфаты целлюлозы с определенными молекулярными характеристиками действуют, только на определенные типы микробов, тогда как она не действует на другие микробы. Монотонное увеличение антимикробной активности препаратов наблюдается с увеличением ММ образцов. Например, при характеристической вязкости сульфата целлюлозы (со СЗ 2.1) равной 1,6 в водном растворе зона задержки роста микробов эшерихии равна 15 мм, тогда как подобный препарат с характеристической вязкостью равной 2.6 задерживает рост на 22 мм. Проведенные исследования позволяют установить, определенные закономерности зависимости антимикробной активности сульфатов целлюлозы от молекулярных характеристик.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИММУНОМОДУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДОРΟΣЛЕВОЙ КЛЕТЧАТКИ

Плечова О.Г.

*Архангельский государственный технический университет*

Водорослевая клетчатка бурых водорослей *Laminaria digitata* в настоящее время считается отходом альгинатного производства [1]. Проведенные ранее исследования показали, что данный препарат представляет собой эффективный сорбент по отношению к ионам тяжелых металлов [2]. С целью возможного расширения потребительских свойств водорослевой клетчатки были проведены исследования ее биологической активности и иммуномодулирующих свойств. Работа выполнена нами совместно с Институтом физиологии природных адаптаций УрО РАН.

Исследование сорбционной способности водорослевой клетчатки по отношению к *E. coli*, *St. aureus*, *Bac. subtilis* и *C. tropicalis*, показало, что данный препарат снижает содержание микроорганизмов на 39,0 – 88,1%. Эффективность сорбции зависит от размера микроорганизмов и не зависит от уровня их патогенности. Изучение влияния водорослевой клетчатки на уровень патогенности микроорганизмов проводилось на модели золотистого стафилококка. Установлено, что инкубация стафилококков с водорослевой клетчаткой в 80% лишает микроорганизмы первой генерации способности к гемолизу, при этом происходит задержка коагуляции плазмы стафилококками в 60% опытов на 2 часа и в 30% на 4 часа. Иммуномодулирующая способность водорослевой клетчатки оценивалась по способности снижать количество ЦИК в сыворотке крови. После контакта с сорбентом содержание ЦИК снижается на 47,9%.

- 1 Авакова О.Г. Изучение состава и физико-химических свойств препаратов, выделенных из бурых водорослей// Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундамент. наукам «Ломоносов – 2003». – Москва, 2003. – Т.1. – С. 99.
- 2 Авакова О.Г. Водорослевая клетчатка как эффективный энтеросорбент по отношению к соединениям тяжелых металлов // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундамент. наукам «Ломоносов – 2005», Москва - 2005 – Т.1. – С. 53.

## СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ЛИПИДОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ ГЕНОВ

Поденок С.В., Гурьева О.А., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

*им. М.В. Ломоносова, e-mail: [httos.mitht@g23.relcom.ru](mailto:httos.mitht@g23.relcom.ru)*

Одним из методов доставки генетического материала в эукариотические клетки является липофекция, использующая в качестве транспортного вектора катионные липиды. На поверхности гепатоцитов экспонированы рецепторы, с помощью которых клетки селективно узнают, связывают и поглощают молекулы, содержащие галактозу, что позволяет направленно доставлять лекарственные препараты к клеткам печени путем создания липосом, в состав которых входят синтетические галактолипиды. К катионным липидам предъявляются следующие структурные требования: наличие гидрофобного домена для погружения в липосомальный бислой, наличие положительно заряженной аммониевой «головки» для связывания и компактизации молекулы ДНК, и присутствие углеводного адресного маркера для связывания с асиалогликопротеиновыми рецепторами гепатоцитов. Для придания углеводному звену пространственной подвижности использовался гексаметиленовый спейсер, гидрофобная составляющая присоединялась к катионной «головке» непосредственно или через спейсер.

Получение катионных липидов включало три основных этапа: связывание гидрофобного звена (1,2-дитетрадецилглицерин или холестерин) с прокатионным центром, присоединение углеводных остатков (галактоза и лактоза) и формирование положительно заряженной аммониевой группы. Создание азотсодержащего домена проводили путем *N*-алкилирования 2-нитрофенилсульфониламиногексанола гидрофобной компонентой. Последующее гликозилирование осуществляли действием ацетобромгалактозы или ацетобромлактозы в присутствии карбоната кадмия, получая гликозиды с подавляющим содержанием  $\beta$ -аномеров. После удаления ацетильных и 2-нитрофенилсульфонильной защит, образующийся вторичный амин подвергали исчерпывающему алкилированию действием метилиодида с образованием целевых катионных глицеролипидов. Структура всех соединений была подтверждена данными  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ФУРИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН, ОКСИАЛКИРПИРОЛИДИНОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА

Пузаткина Г.А.

*ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им.Н.И.Вавилова»*

С целью поиска новых биологически активных веществ (БАВ), обладающих росторегулирующей активностью нами были изучены три группы гетероциклических соединений, являющихся фурилзамещенными мочевидами: N- $\alpha$ -фурилбутилмочевина (1), N- $\alpha$ -фурилбутил-N'-метади-хлорфенилмочевина (2), N- $\alpha$ -фурилдибутилмочевина (3), N- $\alpha$ -фурилбутил-N'-фенилмочевина (4), оксиалкилпирролидинами: гидротартрат цис-3-(5-метил-2-пирролидинил)пропанола-1 (5), гидротартрат (+) (2R,5S) цис-3-(1,5-диметил-2-пирролидинил)пропанола-1 (6), гидротартрат (-) (5R,2S) цис-3-(1,5-диметил-2-пирролидинил) пропанола-1 (7), производными хинолина (8), а также производное кетона (9). Препараты применялись в виде водных растворов с концентрацией  $10^{-3}$  % и  $10^{-4}$  %. Контролем являлась дистиллированная вода. Стандартом служил промышленный стимулятор и иммуномодулятор роста растений - иммуноцитифит. Изучено влияние БАВ на энергию прорастания, массу проростков и активность фермента пероксидазы у яровой пшеницы. Эксперименты показали, что наибольшую биологическую активность проявили препараты 2 (ДХБФМ), 5 (цис-ОПП), 8 (ДФП).

В полевых мелкоделяночных опытах зернового севооборота Саратовской и Волгоградской областей изучено влияние ДХБФМ, цис-ОПП и ДФП на показатели продуктивности (фотосинтетический потенциал, количество продуктивных стеблей, число и массу зерен в колосе, массу 1000 семян), а также урожайность яровой пшеницы сорта Альбидум 188 на фоне свинцового загрязнения. Следует отметить, что наибольший эффект нивелирования негативного действия свинца получен при использовании комплексов препарата цис-ОПП с различными концентрациями свинца ( $10^{-3}$  –  $10^{-6}$  %): возросло количество продуктивных стеблей на 10-40%, масса зерна с колоса – на 5-43%, масса 1000 зерен – на 5-20%. Урожайность яровой пшеницы под влиянием цис-ОПП возросла, по сравнению с контролем, на 15-26%.

Таким образом, исследования показали перспективность синтеза оксиалкилпирролидинов, обладающих росторегулирующей активностью.



## СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ГЛИЦЕРОЛИПИДОВ С ПРОСТОЙ ЭФИРНОЙ СВЯЗЬЮ

Романова С.Г., Плявник Н.В., Серебrenникова Г.А.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

*им. М.В. Ломоносова, e-mail: [httos.mitht@g23.relcom.ru](mailto:httos.mitht@g23.relcom.ru)*

В последние годы большое внимание уделяется новому типу модифицированных глицеролипидов, содержащих короткоцепной заместитель в С(2) положении глицеринового скелета. Интерес к этому классу соединений обусловлен возможным появлением у них антибактериальных, противоопухолевых, противовирусных (анти-ВИЧ-1), ФАТ-антагонистических свойств. Одним из таких липидов, обладающих сильной противоопухолевой активностью, является Эдельфозин (Edelfosine, ET-18-OMe), который ингибирует рост и пролиферацию опухолевых клеток *in vivo* и *in vitro*. В связи с этим актуальной задачей является получение аналогов Эдельфозина, отличающихся определёнными структурными доменами, с целью поиска среди них потенциальных противоопухолевых агентов.

В настоящей работе были получены катионные глицеролипиды алкильного типа (аналоги ET-18-OMe), отличающиеся длиной спейсерной группы, соединяющей гидрофобную и гидрофильную части молекулы, и содержащие полярные «головки», представленные остатками *N,N*-диметилэтанолamina и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина. Исходным соединением для проведения синтеза служил *rac*-1,2-*O*-изопропилиденглицерин, алкилирование которого октадецилбромидом проводили в присутствии КОН с азеотропной отгонкой образующейся воды и, затем удаляли изопропилиденовую защиту действием HCl. Для избирательного введения метильного заместителя во второе положение глицерина осуществляли предварительное блокирование первичной гидроксильной группы с помощью тритильной защиты и последующее алкилирование MeI в присутствии КОН. Далее 1,2-диалкилглицерин, образующийся в ходе удаления тритильной защиты подвергали ацилированию хлорангидридами 5-бромвалериановой и 4-броммасляной кислот. Введение в молекулу липида катионной «головки» проводили путём кватернизации *N,N*-диметилэтанолamina и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина полученными бромсодержащими триглицеридами в присутствии NaI.

Структура полученных соединений подтверждена данными <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

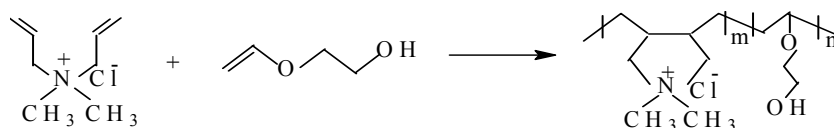
Сагитова Д.Р., Садыкова Г.Р., Воробьева А.И.

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
Уфимская государственная академия экономики и сервиса*

Сополимеры на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (МААХ) относятся к числу соединений, интерес к которым неуклонно растет. Они находят широкое применение в качестве флокулянтов, в частности при очистке питьевой и технической воды химических, бумажных производств, в биотехнологии и т.д.

В этом плане большой интерес представляют водорастворимые сополимеры МААХ с доступным мономером - виниловым эфиром этиленгликоля (ВЭЭГ), полимеры, на основе которого обладают выраженной дезинтоксикационной активностью.

В данной работе представлены результаты исследований радикальной сополимеризации МААХ с ВЭЭГ в водной среде в области малых конверсий. В качестве инициатора использовали персульфат калия. Исследования показали, что реакция протекает с образованием сополимеров со статическим распределением сомономерных звеньев в полимерной цепи. Известное уравнение сополимеризации, используемое для расчета эффективных констант сополимеризации, оказалось приемлемым только при содержании МААХ в исходной мономерной смеси не более 60 мол.%. Полученные константы сополимеризации однозначно свидетельствуют о значительно большей активности МААХ в исследуемой системе. В результате кинетических исследований были определены порядки реакции по инициатору и мономеру. Энергия активации, рассчитанная из аррениусовской зависимости, составляет 97,4 кДж/моль. При увеличении концентрации ВЭЭГ в исходной мономерной смеси скорость реакции снижается. Методом ЯМР-спектроскопией установлено, что МААХ вступает в реакцию сополимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур:



Изучены вязкостные, термомеханические и термические свойства сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-728.2003.3).

## ОЧИСТКА И ИНТЕРКАЛЯЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Селезнев А.В., Кирикова М.Н., Савилов С.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными структурированными квазимолекулярными системами с характеристиками, позволяющими использовать их не только в различных областях химии, но и в качестве носителей для целевой доставки лекарственных средств в медицине и биологии.

На сегодняшний день существует две основные проблемы при работе с УНТ. Первая – это невозможность воспроизводить синтез больших количеств многостенных УНТ (МУНТ) с заданными характеристиками, а вторая, являющаяся следствием первой, различие в методиках очистки и функционализации УНТ. Для очистки МУНТ от аморфных и частично структурированных примесей углерода используется термическое окисление кислородом воздуха. Методика очистки и условия реакции окисления разрабатываются по данным дифференциально-термического анализа. Уникальный метод синтеза, используемый в лаборатории КГЭ [1], позволяет получить большие количества МУНТ с заданными характеристиками.

Для удаления частиц металла-катализатора и одновременной функционализации МУНТ продукты синтеза подвергают обработке концентрированной азотной кислотой при повышенной температуре. Анализ препаратов УНТ проводят методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии; спектроскопии КР.

В данной работе изучена иммобилизация модельных и физиологически активных органических соединений, таких как оксалат N-бензилморфолина, N-бензилморфолинамин и феназепам, в глобулы на поверхность нанотрубок, а также модификация поверхности МУНТ посредством присоединения к ним производных малоновой кислоты и образования диэтиламида. Продукты иммобилизации изучены методами ИК-, КР- и ЯМР спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП 2005-РИ-112.0/001/056 и МК-4037.2005.3.

Список литературы:

1. Савилов С.В., Зосимов Г.А., Лунин В.В. Способ получения и установка для синтеза УНТ с инкапсулированными частицами никеля и кобальта. Заявка на патент № 2005132267.

# ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ СУБСТРАТОВ ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕИНАЗ СЕМЕЙСТВА ПАПАИНА

<sup>1</sup>Семашко Т.А., <sup>2</sup>Беляева А.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Цистеиновые протеиназы семейства папаина находятся в большинстве живых организмов, играют роль во многих биохимических процессах и важны для биотехнологии, медицины, пищевой технологии и сельского хозяйства. В связи с этим актуальной является разработка специфичных субстратов для их определения в присутствии других ферментов.

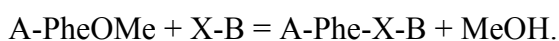
На основании данных о специфичности цистеиновых протеиназ были синтезированы пептиды общей формулы А-Phe-X-B, где

А – флуорогенная или N-защитная группа;

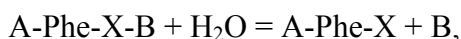
X – L-аминокислота, удовлетворяющая требованиям специфичности цистеиновых протеиназ семейства папаина;

B – флуорогенная или хромогенная группа.

Получение пептидов включало в себя стадии химического и ферментативного синтеза. На последней стадии в качестве катализатора использовались нативные и иммобилизованные на криогеле поливинилового спирта препараты химотрипсина и субтилизина. Реакцию проводили по схеме:



На разных типах флуорогенных субстратов было показано, что они являются субстратами цистеиновых протеиназ семейства папаина. При добавлении папаина происходил гидролиз пептидов по реакции:



и наблюдалось разгорание флуоресценции.

Таким образом, комбинацией химического и ферментативного синтеза были получены пептиды, которые являются предполагаемыми субстратами цистеиновых протеиназ, а субстраты с разными флуорогенными группами были тестированы как субстраты для папаина.

# ГИДРОЛИЗ КОЛЛАГЕНА МЕТАЛЛОПРОТЕИНАЗОЙ КАМЧАТСКОГО КРАБА *PARALITHODES CAMTSCHATICA*

Семенова С.А.

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

Протеиназы, способные гидролизовать коллаген – фибриллярный белок соединительной ткани животных - находят широкое применение в медицине и биотехнологии. Изучение структуры и свойств этих ферментов представляет как теоретический, так и практический интерес.

Гепатопанкреас камчатского краба *P. camtschatica* продуцирует сложную смесь протеаз, обладающую значительной коллагенолитической активностью. Изучение коллагенолитического действия протеиназ из этого источника необходимо для оптимизации условий использования препаратов из гепатопанкреаса краба в медицине.

В работе с помощью электрофореза изучено действие металлопротеиназы камчатского краба на коллагены различных типов: коллаген быка II и III типа, коллаген крысы I типа, коллаген человека X типа.

Металлопротеиназа камчатского краба расщепляет как нативный коллаген (при 20°C), так и коллаген, частично денатурированный нагреванием (при 37°C). Активность по отношению к коллагену I типа сохраняется при пониженной температуре (5°C). Протеолиз хромогенного субстрата – коллагена, импрегнированного азокрасителем – происходит в диапазоне pH от 5,5 до 9,5;

pH-оптимум коллагенолитического действия равен 8.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-04-49087.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПУРИНОВ В ДНК

Сергеева О.В.

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

Иммобилизация фрагментов ДНК на различных поверхностях может использоваться для создания биосенсоров при определении повреждений или замен азотистых оснований. Известно, что аденин и гуанин в ДНК способны к окислению и восстановлению [1, 2, 3]. При контакте пуринов с электропроводящим полианилином полимер претерпевает окислительно – восстановительные превращения, что позволяет использовать его для количественного определения гуаниновых оснований в олигонуклеотидах.

Целью данной работы являлась проверка возможности использования полианилиновых пленок для детекции количества гуаниновых оснований в синтетических фрагментах ДНК.

Исследования проводились потенциометрическим методом: пленка из полианилина являлась рабочим электродом \*. Варьировали количество гуаниновых оснований в олигонуклеотидах одинаковой длины: 2 G, 4 G, 6 G, 7 G.

Результаты показали, что адсорбция отрицательно заряженного олигонуклеотида на поверхности положительно заряженной пленки из полианилина приводит к изменению потенциала относительно Ag/AgCl электрода – сравнения. Адсорбция происходит в течение 30 мин и сопровождается падением потенциала. Установлено, что потенциометрический сигнал зависит от количества гуаниновых оснований в олигонуклеотиде.

1. A. A. Voityuk, K. Siriwong, N. Rosch. Charge transfer in DNA. Sensitivity of electronic couplings to conformational changes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, V. 3, p. 5421-5425.
2. M. Bixon, B. Giese, S. Wessely, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, J. Jortner. Long-range charge hopping in DNA. *PNAS*, 1999, V. 96, N 2, p. 11713–11716.
- 3 B. Giese, M. Spichy, S. Wessely. Long-distance charge transport through DNA. An extended hopping model. *Pure Appl. Chem.*, 2001, V. 73, N 3, p. 449–453.

\* пленки из полианилина предоставлены кафедрой ВМС, МГУ.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКСИНОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

Сергей Е.В., *Белорусский государственный университет*

Активированные угли (АУ) относятся к препаратам, традиционно используемым при эфферентных методах лечения, поскольку они способны за счет неспецифической энтеросорбции выводить из организма различные ксенобиотики. В качестве веществ, с помощью которых можно моделировать класс низкомолекулярных токсинов (креатинин, мочевиная кислота, барбитураты и др.) и оценивать эффективность терапевтического действия сорбентов, фармакопеи рекомендуют метиленовый голубой (МГ) и йод. Однако объективность моделирования данными маркерами ограничена, поскольку, не учитывается агрегация в растворе, на поверхности адсорбента и вклад специфической сорбции. Это приводит к неоднозначности оценки активности энтеросорбентов разными исследователями и затрудняет их анализ и стандартизацию. Целью настоящей работы явилось изучение влияния адсорбционно-структурных характеристик различных углей, температуры, полимерного связующего на параметры процесса адсорбции МГ.

Были исследованы измельченные образцы (волоконистый АУ марки АУТ-МИ, древесный АУ марки ОУ-А), и таблетки с традиционным крахмалом, а также новым водорастворимым производным целлюлозы (ВРПЦ), синтезированным в НИИ физико-химических проблем БГУ.

Сопоставление порометрических характеристик, полученных из изотерм низкотемпературной сорбции азота, показало, что все исследованные образцы обладают значительным объемом сорбционного пространства (0,42-0,54 см<sup>3</sup>/г), содержат как микро-, так и мезопоры, причем в последних адсорбция идет по механизму объемного заполнения. Древесный уголь отличается от волоконистого более высокой мезопористостью. Модификация поверхности АУТ-МИ полимерами приводит к снижению всех адсорбционно-структурных характеристик, независимо от природы полимерного связующего. При этом время полусорбции ( $\alpha$ , следовательно, и скорость адсорбции) для угля ОУ-А, по сравнению с АУТ-МИ, в четыре раза выше за счет большего количества транспортных мезопор. В то же время величина предельной адсорбции для этих образцов практически одинакова, что коррелирует с близкими значениями суммарного объема пор.

Как оказалось, наличие в образцах АУТ-МИ полимеров ведет к изменению величины предельной адсорбции красителя. Для образца, модифицированного крахмалом, она на 24 % меньше, чем для исходного. Присутствие ВРПЦ, напротив, повышает ее значение на 20%.

Спектрофотометрически было показано, что увеличение величины предельной адсорбции на угле, модифицированном ВРПЦ, связано со специфическим взаимодействием МГ с полимером. В присутствии ВРПЦ происходит метахроматическое изменение окраски раствора МГ. Гипсохромный сдвиг максимумов поглощения для моно- и димерной форм красителя ( $\lambda=670$  нм и  $\lambda=615$  нм, соответственно) в область  $\lambda=560 - 570$  нм обусловлен влиянием полимера на степень ассоциации красителя. Наличие специфического взаимодействия полимера с красителем количественно подтверждается увеличением константы адсорбционного равновесия на порядок по сравнению с исходным углем.

При росте температуры от 280 до 308 К наблюдается увеличение адсорбции красителя на модифицированном ВРПЦ угле на 26 % (с 1,11 до 1,50 ммоль/г), а объема адсорбционного слоя на 30 % (с 0,23 до 0,33 см<sup>3</sup>/г). Рассчитанные значения энергии активации позволяют связать это с диссоциацией красителя до мономерной формы. Даны рекомендации по правильному использованию МГ для оценки эффективности терапевтического действия углеродных энтеросорбентов.

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ В-МЕРКАПТОЭТАНОЛА И ДИТИОТРЕИТОЛА НА АКТИВАЦИЮ БРОМЕЛАИНА**

Смирнова Ю.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Биоинженерии и Биоинформатики*

Получение информации о структурной организации компонентов мембранного протеома вируса гриппа важно для понимания механизмов его жизнедеятельности. Один из подходов при проведении структурных исследований белков, играющих ключевую роль в проникновении вируса в клетку, предполагает обработку вирусных частиц протеолитическими ферментами, в частности, цистеиновой протеиназой бромелаином.

Для оптимизации процесса ферментативной обработки вирусных частиц нами было изучено влияние на гидролитическую активность и стабильность коммерческого препарата бромелаина двух часто используемых для восстановления SH- групп реагентов, β-меркаптоэтанола и дитиотреитола (DTT).

Было показано, что при инкубации бромелаина в системах, содержащих от 1 до 50 мМ меркаптоэтанола, наибольшая активация фермента достигается при концентрации меркаптоэтанола 1-5 мМ, причем наибольший эффект наблюдается за небольшое время инкубации (0,5-1 ч). При длительном выдерживании в системе с меркаптоэтанолом (16,5 ч) происходит потеря каталитических свойств препарата, которая усиливается по мере увеличения содержания меркаптоэтанола в реакционной смеси. Использование высоких концентраций меркаптоэтанола оказалось значительно менее эффективным и приводило к наибольшей инактивации фермента.

При использовании в качестве восстанавливающего реагента дитиотреитола наибольшая активация фермента достигалась в системах, содержащих 1 мМ DTT, причем за 1 ч оказываемый эффект был выше, чем в случае использования меркаптоэтанола. Однако при длительной инкубации (16,5 ч) в присутствии DTT происходила инактивация препарата фермента.

Подобранные условия были использованы для изучения кинетики срезания "шипов" гемагглютинина с поверхности вирионов и сопряженного с этим процессом ограниченного протеолиза матричного M1 белка.



# СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 1-ТРИМЕТИЛСИЛИПРОПИНА-1 С 4-МЕТИЛПЕНТИНОМ-2 ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ “ЖИВЫХ” ЦЕПЕЙ

Султанов Э.Ю.

*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева*

Ключевую роль в развитии новых технологий мембранного газо- и пароразделения играет материал мембраны и эффективность процессов разделения во многом связана с созданием новых материалов. Мембранная технология могла бы сыграть решающую роль в разделении смесей содержащих органические компоненты. Привлекательным материалом для этого является представитель 1,2-дизамещенных полиацетиленов – поли-1-триметилсилилпропин-1 (ПТМСП) [1], имеющий очень высокие коэффициенты проницаемости паров углеводородов и селективность их выделения из смесей с другими газами. Недостатком этого полимера является его растворимость в некоторых жидких углеводородах. Напротив, другой представитель этого класса поли-4-метилпентин-2 (ПМП) нерастворим в алифатических и ароматических углеводородах [2], но имеет недостаточно высокие параметры селективного газо- и паропереноса.

В работе рассмотрен путь синтеза нового полимерного материала – блок-сополимеров 4-метилпентина-2 (МП) с 1-триметилсилилпропином-1 (ТМСП), сочетающих положительные свойства двух гомополимеров. Впервые показана возможность получения блок-сополимеров МП с ТМСП по механизму “живых” цепей последовательной полимеризацией на каталитических системах  $NbCl_5$  и  $NbCl_5/Et_3SiH$ . В результате получены блок-сополимеры типа АВ с различным содержанием звеньев МП и ТМСП, а также установлено влияние состава и характера распределения мономерных звеньев на структуру, растворимость в углеводородах различных классов и коэффициенты проницаемости газов. Показано, что блок-сополимеры МП с ТМСП при преимущественном содержании МП нерастворимы в углеводородах, что в сочетании с высокими коэффициентами проницаемости делает эти материалы перспективными для практического использования в процессах разделения смесей содержащих углеводороды.

1. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B., Pinnau I., *Prog. Polym. Sci.*, 2001, V. 26, P. 721-798.
2. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. *Высокомолекулярное Соединение, Сер. А.*, 2003, Т. 45, №8, С. 1259-1267.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕВОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА ОСНОВЕ К-СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЛАТЕКСА СКС-85

Султанова Г.И., Рахматуллина А.П., Лиакумович А.Г., <sup>1</sup>Головачева О.А.

*Казанский государственный технологический университет,*

*<sup>1</sup>ООО «Тольяттикаучук», Тольятти*

Известно, что при совместном использовании в качестве эмульгаторов калиевых солей синтетических жирных кислот и диспропорционированной канифоли достигаются максимальная степень превращения мономеров в процессе эмульсионной полимеризации и оптимальные свойства латексов [1].

Нами установлено, что эмульгатор на основе калиевой соли смеси стеариновой и олеиновой кислот состава 40:60% мас., соответственно, (К(Ст:Ол)) оказал синергическое влияние на кинетику эмульсионной полимеризации стирола с получением полистирола с более высокой молекулярной массой [2].

В данной работе исследовано влияние состава смешанного эмульгатора на основе К-солей стеариновой и олеиновой кислот на коллоидно-химические свойства бутадиен-стирольных латексов СКС-85.

Установлено, что латекс, полученный в присутствии в качестве эмульгатора (К(Ст:Ол)), характеризуется более высокой механической устойчивостью и адсорбционной насыщенностью, а также имеет больший размер латексных частиц (табл.).

Таблица. Коллоидно-химические свойства и характеристики латекса СКС-85

Эмульгатор	Размер латексных частиц, А <sup>0</sup>	Механическая устойчивость, % коагулюма	Поверхностное натяжение, мН/м	Адсорбционная насыщенность, %
СЖК рг1фак 7908,(контрольный)	359,1	0,46	87,1	39,9
Стеариновая :олеиновая, % мас.				
100:0	351,3	0,42	84,2	35,5
40:60	387,1	0,38	72,4	39,2
0:100	372,1	0,39	51,2	38,1
80:20	351,4	0,75	-	-
20:80	353,9	0,55	-	-

1. Аверко-Антонович И.Ю. Синтетические латексы, М.: Альфа-М, 2005, С.116.
2. Султанова Г.И., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. // Журнал прикладной химии, 2005, Т.78, № 8, 1353.

**УХУДШЕНИЕ МЕТИЛИРОВАНИЯ ДНК, СОДЕРЖАЩЕЙ АДДУКТЫ  
(+)-ТРАНС- И (+)-ЦИС-АНТИ-БЕНЗО[А]ПИРЕН-DG,  
ДНК-МЕТИЛТРАНСФЕРАЗЫ DNMT3A**

Тамьяр Е.Л., Баскунов В.Б., Громова Е.С.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Метилирование ДНК является природной эпигенетической модификацией генома и играет важную роль в регуляции экспрессии генов. Метилирование ДНК осуществляется ДНК-метилтрансферазами (МТазы), использующими в качестве донора метильной группы *S*-аденозил-L-метионин. В клетках высших эукариот метилирование происходит по атому углерода C5 остатков цитозина в CG последовательностях.

Полициклические ароматические углеводороды, к числу которых относится бензо[*a*]пирен (B[*a*]P), являются широко распространенными загрязнителями окружающей среды и канцерогенами. В организмах, подверженных воздействию B[*a*]P, отмечено образование множественных мутаций и возникновение рака. В процессе метаболизма B[*a*]P превращается в реакционноспособные B[*a*]P-диолэпоксиды, ковалентно связывающиеся с ДНК с преимущественным образованием (+)-*транс-анти*-B[*a*]P-N<sup>2</sup>-dG аддуктов (B<sup>+t</sup>); также образуется некоторое количество (+)-*цис-анти*-B[*a*]P-N<sup>2</sup>-dG аддуктов (B<sup>+c</sup>). B[*a*]P-ДНК-аддукты могут вызывать нарушение взаимодействия ферментов клеточного аппарата, в том числе МТаз, с ДНК.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики метилирования каталитическим доменом эукариотической МТазы Dnmt3a (Dnmt3a-CD) ДНК дуплексов, содержащих B<sup>+t</sup> и B<sup>+c</sup> аддукты в участке узнавания Dnmt3a и в прилегающих к нему нуклеотидных последовательностях. Показано, что рассматриваемые аддукты приводят к ухудшению метилирования ДНК МТазой Dnmt3a-CD по сравнению с немодифицированным субстратом. Степень ухудшения метилирования определяется стереоизомерией аддукта и его локализацией относительно метилируемого цитозина. Наибольшее ухудшение метилирования (4-5 раз) наблюдалось при локализации (+)-*транс*-аддуктов в участке узнавания и (+)-*цис*-аддуктов в позиции, прилегающей к участку узнавания с 5'-конца. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, объясняются структурными различиями ДНК, содержащих B<sup>+t</sup> и B<sup>+c</sup> аддукты.

Работа поддержана грантами РФФИ 04-04-49488 и 05-04-49690 и Fogarty TW05689.

# **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА АКТИВНОСТЬ ЛИПАЗЫ ИЗ ПОДЖЕЛУДОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ СВИНЬИ**

Тульская Е.В., Зайцев С.Ю.

*ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и  
биотехнологии им. К.И. Скрябина»*

Изучение влияния различных факторов среды на активность липаз представляется важным и перспективным как в фундаментальном, так и прикладном аспектах. В первую очередь это касается их использования в медицине, пищевой и биотехнологической промышленности. Важную роль в оптимизации биотехнологических производств играет поиск новых экономичных источников липаз (например липазы бактериального или грибкового происхождения), а также выбор оптимальных условий проведения реакции (температура, рН среды, присутствие неорганических солей, а также использование метода иммобилизации). Целью иммобилизации является повышение устойчивости ферментов к денатурирующим агентам и придание им заданных технологических свойств, в том числе возможности повторного использования и легкости выделения из реакционной смеси [1].

Цель нашей работы - исследовать изменение ферментативной активности липаз из поджелудочной железы свиньи в присутствии полиэлектролитов полистиролсульфоната натрия (ПСС) и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПАМА).

Активность липазы была измерена с помощью метода потенциометрического титрования в присутствии ПАМА и ПСС в соотношениях липаза : полимер 1:1, 1:10, 1:100 при рН 7,0 и 25°C. Наивысшая ферментативная активность липазы из поджелудочной железы свиньи наблюдалась при соотношении липаза : ПАМА 1:10 (94%). В случае ПСС при соотношениях 1:10 и 1:100 активность панкреатической липазы различалась незначительно и была максимальной (117 и 115% соответственно). Полученные результаты важны для оптимизации биотехнологических и биохимических процессов с использованием иммобилизованных ферментов.

Список литературы:

1. Иммобилизованные ферменты / Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др. - М.: Высш. шк., 1987, 159 с.

# РЕКОМБИНАНТНАЯ ФОРМИАТДЕГИДРОГЕНАЗА ИЗ ДРОЖЖЕЙ *C. BOIDINII*. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Угланова С.В., Садыхов Э.Г., Тишков В.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Одним из ферментов, который в настоящее время представляет большой теоретический и практический интерес, является  $\text{NAD}^+$ -зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2., ФДГ). Этот фермент катализирует реакцию окисления формиат-иона до углекислого газа при сопряжённом восстановлении  $\text{NAD}^+$  до  $\text{NADH}$  и интересен тем, что является наилучшим для систем регенерации  $\text{NADH}$ , благодаря чему используется в промышленности в процессе ферментативного синтеза оптически активных соединений [1].

В нашей лаборатории активно изучались формиатдегидрогеназы из пекарских дрожжей, метилотрофных бактерий, растений - сои, *A. thaliana*. Целью данной работы было изучение свойств рекомбинантной ФДГ из дрожжей *C. boidinii* (СвоФДГ).

Ген ФДГ из *C. boidinii* ранее был клонирован в нашей лаборатории. Нами осуществлена экспрессия rСвоФДГ в клетках *E. coli* и разработана методика ее очистки. Согласно данным электрофореза в полиакриламидном геле в присутствии SDS препараты фермента были не менее 95% степени чистоты. и изучены основные физико-химические свойства. Далее была изучена термостабильность rСвоФДГ и определены кинетические параметры фермента.

Анализ зависимости остаточной активности от времени при различных концентрациях фермента свидетельствует, что термоинактивация rСвоФДГ протекает по мономолекулярному механизму. Из зависимости константы скорости инактивации от температуры были определены активационные параметры процесса термоденатурации. Изучено влияние рН и концентраций формиата и фосфата на процесс термоинактивации. Исследована зависимость величины  $K_m$  по  $\text{NAD}^+$  от концентрации субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 05-04-49073.

1. Тишков В. И., Попов В. О. \ Биохимия, 2004, том 69, вып. 11, с. 1537 – 1554

**КИНЕТИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ-ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ**

Удра С.А., Машенко В.И., Казарин Л.А., Герасимов В.И.

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

Хорошо известно, что одним из распространенных и эффективных путей создания надмолекулярной структуры полимеров является фазовое разделение в «бесструктурных» системах, таких как растворы или расплавы. В случае растворов важным этапом на пути от жидкого состояния к твердому является этап формирования гелей. Причем, именно структура гелей во многом определяет строение и свойства соответствующих полимерных материалов. В этой связи центральной является проблема получения возможно полной информации о строении на различных масштабных уровнях формирования исследуемых гелей.

В предыдущей работе [1] кинетические характеристики фазовых разделений в системе полиакрилонитрил – пропиленкарбонат (ПАН-ПК) были измерены распространенным и достаточно простым методом точек мутности (метод Алексеева). Данный метод имеет ограниченные возможности, поскольку может быть использован только для исследования визуально мутных систем и, кроме того, этот метод не позволяет определить, особенно на начальных стадиях фазового разделения, находится ли полимерная фаза в виде отдельных частиц или в виде геля.

В данной работе для установления размеров частиц полимерной фазы в широком диапазоне значений (от 0.05 мкм до 2 мкм) использован метод спектров мутности. Процесс гелеобразования исследовался с привлечением метода малоамплитудной динамической реометрии. Также проведен анализ морфологии сколов образцов сухих гелей, изображения которых получены методом электронной сканирующей микроскопии.

Анализ экспериментальных данных показал, что комплексные исследования позволяют, с одной стороны, охарактеризовать одно и то же свойство гелей независимыми методами, повысив при этом надежность полученных результатов, с другой, - получить новую дополнительную информацию о свойствах исследуемых систем. Данная информация позволяет эффективно управлять свойствами получаемых на основе гелей функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05-03-32711, 05-03-08025).

1. В.И. Герасимов, Л.А. Казарин, А.В. Гопоненко, А.А. Миронова, В.И. Луховицкий, В.В. Поликарпов // ВМС, сер. А, т.40, №2, с.325-330, (1998)

## **ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ ЗАМЕН НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ДНК-МЕТИЛТРАНСФЕРАЗЫ SsoII КАК РЕГУЛЯТОРНОГО БЕЛКА**

<sup>1</sup>Федотова Е.А., <sup>2,3</sup>Проценко А.С.

<sup>1</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,*

<sup>2</sup>*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН,*

<sup>3</sup>*Пушкинский государственный университет*

Фермент модификации II-го типа SsoII (M.SsoII) представляет собой бифункциональный белок, выступая с одной стороны как C5-цитозинная ДНК-метилтрансфераза, а с другой – как фактор транскрипции, связывающийся с «регуляторным» участком, локализованным в промоторной области генов системы рестрикции-модификации SsoII. Транскрипционная активность M.SsoII определяется наличием в ее составе протяженной N-концевой области (1-71 а.о.). Связываясь с промоторной областью, M.SsoII ингибирует свой собственный синтез, и активирует синтез эндонуклеазы рестрикции SsoII.

В данной работе получено делеционное производное M.SsoII, представляющее собой N-концевую область белка. Показано, что такой полипептидный фрагмент практически не связывается с «регуляторным» участком и не влияет на экспрессию генов метилтрансферазы и эндонуклеазы рестрикции. Таким образом, наличие C-концевой области, ответственной за метилирование, необходимо для поддержания регуляторной функции M.SsoII.

Согласно данным компьютерного моделирования с «регуляторной» последовательностью в ДНК сближены остатки K21, K31, R35, R38, R39 и R42. Получены мутантные формы M.SsoII, в которых одна из этих аминокислот заменена на Ala. Мутантные формы M.SsoII R15A, K46A или K53A использовались в качестве контролей.

Установлено, что остатки R35 и R38 играют ключевую роль в связывании субстрата. Вместе с тем, остатки K21, K31, K46 и K53, по-видимому, не вовлечены во взаимодействие с «регуляторным» участком. Мутантные формы M.SsoII – R15A, R39A и R42A – обладают повышенным сродством к 31-звенному ДНК-лиганду.

Все мутантные формы M.SsoII за исключением M.SsoII(K21A) не способны влиять на экспрессию генов метилтрансферазы и эндонуклеазы рестрикции. Можно предположить, что практически любое изменение в структуре N-концевой области M.SsoII, даже не приводящее к понижению сродства белка к «регуляторному» участку, нарушает регуляцию транскрипции генов системы рестрикции-модификации SsoII.

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-04-48714.

# СТРУКТУРИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Филатова.А.В., Джурабаев Д.Т

*Институт биоорганической химии имени акад. Садыкова А.С. АН РУ., Ташкент*

Гелевые системы обладают рядом важных практических аспектов, особое место среди них занимают гидрогели, предназначенные для медицины. Они перспективны в качестве материалов для получения полупроницаемых мембран, контактных линз, эндопротезирования, антитромбогенных покрытий.

Исследовано химическое сшивание гуаровой камеди (ГК), карбоксиметилцеллюлозы(КМЦ) и сульфоцеллюлозы(СЦ) в растворе с солями поливалентных металлов  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $V^{4+}$ . Установлено, что эти ионы посредством ионной связи с  $-O-SO_3H$  и  $-COOH$  группами проводят химическую сшивку, тогда как ионы  $V(OH)_4^-$  сшивают полисахариды через  $OH$  группу. Химическое сшивание полисахаридов доказано методами потенциометрических исследований и реологическими исследованиями, ИК-спектроскопией.

При химической сшивке КМЦ и СЦ дополнительное присутствие в растворе многоосновных кислот типа: лимонная, янтарная, глутаровая кислоты даже в разбавленном мольном растворе ( 0,156 г/дл) приводят к резкому увеличению вязкости системы. Подобная картина наблюдается при химической сшивки ГК с борат ионами в присутствии многоосновных спиртов. Аналогичная реакция в случае СЦ не протекает. Это обусловлено влиянием химической природы функциональных групп в макромолекуле на ее химическое сшивание.

Химическая сшивка КМЦ , с солями алюминия и его комплексными солями с многоосновными кислотами приводит к гелеобразным системам. Студни на основе  $Na-KMЦ$  по своим показателям (по вязкости, по прозрачности, по эластичности) полностью отвечают требованиям, необходимым для дальнейшей переработки их в гелевую композицию.

Таким образом, впервые установлена возможность структурирования растворов  $Na-KMЦ$ , ГК и СЦ солями поливалентных металлов в присутствии многоосновных кислот, которое приводит к скачкообразному увеличению вязкости системы.

Исследования в этом направлении продолжаются.



**КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ  
ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТОВ С  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ В ПРИСУТСТВИИ  
АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ**

Филиппов А.Н., Павлов А.С., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Черникова Е.В.,  
Голубев В.Б.

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

В последние десятилетия активно разрабатываются различные подходы к синтезу полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и необходимой структурой макромолекул. Одним из наиболее эффективных методов получения полимеров с заданными свойствами является контролируемая радикальная полимеризация, в частности полимеризация по механизму обратимой реакции передачи цепи (ОПЦ).

В настоящей работе впервые исследована контролируемая радикальная гомополимеризация н-бутилакрилата (нБА), трет-бутилакрилата (тБА) и N-винилпирролидона (ВП), а также сополимеризация БА и тБА с ВП в присутствии дибензилтретиокарбоната (БТК) в качестве ОПЦ-агента.

Показано, что полимеризация нБА и тБА является контролируемой, причем среднечисловая молекулярная масса полимеров растет линейно с ростом конверсии, а коэффициенты полидисперсности снижаются в ходе процесса и изменяются в интервале от 1,3 до 1,1.

Также исследована кинетика полимеризации ВП в присутствии различных ОПЦ-агентов (дитиобензоатов и третиокарбонатов). Показано, что при использовании дитиобензоатов полимеризация ингибируется, в то время как при использовании третиокарбонатов она только замедляется. Кинетические закономерности полимеризации позволяют с высокой степенью достоверности утверждать, что полимеризация ВП в присутствии исследованных ОПЦ-агентов, и в частности БТК, является контролируемой.

Исследована влияние состава сомономерной смеси на кинетику сополимеризации нБА и тБА с ВП в присутствии БТК. Изучены молекулярно-массовые характеристики продуктов сополимеризации. Определены константы сополимеризации для обеих пар сомономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

# РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ДЕТЕКЦИИ ОКСИДАЗЫ D-АМИНОКИСЛОТ

Хороненкова С.В., Тишков В.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

FAD-зависимая оксидаза D-аминокислот (КФ 1.4.3.3, ДАО) катализирует окислительное дезаминирование D-аминокислот в  $\alpha$ -кетокислоты и представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. Фермент играет важную роль как в метаболизме микроорганизмов, а также в утилизации эндогенных D-аминокислот, регуляции работы нервной системы и процессов старения у млекопитающих. На практике фермент используется для превращения цефалоспорина C в 7-аминоцефалоспоровую кислоту – исходное соединение для получения полусинтетических цефалоспоринов. Оксидаза D-аминокислот также применяется для получения  $\alpha$ -кетокислот, неприродных L-аминокислот и в биосенсорах.

В настоящее время прикладная наука использует генноинженерные ферменты с улучшенными свойствами, которые получают с помощью различных методов мутагенеза. Для отбора мутантных форм с заданными свойствами необходимо провести анализ большого количества мутантных клонов (до 500 тыс.). Эта процедура невозможна без простой и высокочувствительной методики скрининга.

Нами была разработана методика детекции оксидазы D-аминокислот по активности на мембранах. После оптимизации условий проведения эксперимента чувствительность метода составила менее 1 нг в пробе.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ И СИНТЕЗ ПЕПТИДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ЭЛАСТАЗ

Чемитова Л.М., Поликарпова В.И., Голубович В.П.

*Государственное научное учреждение «Институт биоорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси»*

Методами теоретического конформационного анализа с моделированием белково-липидной среды были исследованы фрагмент 60-63 H<sub>2</sub>N-Thr<sup>1</sup>-Asn<sup>2</sup>-Val<sup>3</sup>-Val<sup>4</sup>-ОН белка Eglin С – естественного ингибитора эластаз, аналоги этого фрагмента с модификацией по Asn<sup>2</sup>→X<sup>2</sup>, где X – все аминокислоты «магического» набора, а также с удалением Thr<sup>1</sup>.

Установлено, что основную роль в формировании пространственной структуры играют гидрофобные остатки Val<sup>3</sup>, Val<sup>4</sup>, находящиеся в RB-конформации, которая стабильна за счет внутримолекулярных водородных связей с Thr<sup>1</sup>. При наличии этих трех аминокислотных остатков в структуре природа аминокислотного остатка в положении 2 не играет роли. Конформационные свойства последовательности Val<sup>3</sup>-Val<sup>4</sup> не менялись и при укорочении структуры путем удаления Thr<sup>1</sup>, а при введении на N-конец остатка гидрофобной аминокислоты (например, Leu) стабильность этой последовательности усиливалась. Из данных расчета следует, что в составе комплекса с эластазой спиральная гидрофобная часть Val<sup>3</sup>-Val<sup>4</sup>, определяющая связывание с гидрофобным участком молекулы, не дает возможности трансформироваться молекуле ингибитора в β-структуру и образовывать продуктивный комплекс.

По результатам этих исследований были спрогнозированы и синтезированы 12 новых пептидных структур, которые могут проявлять ингибиторное действие по отношению к протеолитическому ферменту эластазе: Thr-Arg-Val-Val-ОН, Leu-Val-Val-ОМе, Thr-Lys-Val-Val-ОН, Boc-Thr-Asn-Val-Val-ОМе, Thr-Met-Val-Val-ОН, Boc-Thr-Met-Val-Val-ОН, Thr-Pro-Val-Val-ОН, Boc-Thr-Arg-Val-Val-ОМе, Boc-Leu-Val-Val-ОМе, Boc-Thr-Pro-Val-Val-ОН, Boc-Leu-Val-Val-ОН, Boc-ε-Ak-Leu-Val-Val-ОМе. Синтез ингибиторов проводили постепенным наращиванием пептидной цепи по N-концу. При этом использовали такие методы пептидной конденсации, как карбодиимидный, метод смешанных ангидридов, метод активированных эфиров.

## КЛОНИРОВАНИЕ ГЕНА ЛАККАЗЫ ИЗ БАЗИДИОМИЦЕТА *CERRENA MAXIMA*

Черкашин Е.А., Степанова Е.В., Королева О.В., Тишков В.И.

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

*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН*

Лакказы представляют собой семейство медьсодержащих оксидаз, которые были открыты более столетия назад в Японском лаковом дереве *Rhus vernicife*. На сегодняшний момент ферменты этого семейства обнаружены не только в растениях, но также в грибах, бактериях и насекомых. Лакказа обладает способностью катализировать окисление различных соединений, включая *o,n*-дифенолы, аминифенолы, полифенолы, полиамины, лигнин, некоторые неорганические ионы, арилдиамины с сопутствующим восстановлением молекулярного кислорода до воды. Кроме того, она способна осуществлять прямой биоэлектрокатализ, то есть прямой перенос электрона с электрода на активный центр. Лакказа из базидиомицета *Cerrena maxima* (КФ 1.14.18.1 CmaLAC) имеет довольно высокий окислительно-восстановительный потенциал, что заметно отличает ее от лакказ полученных из других микроорганизмов.

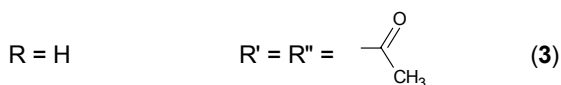
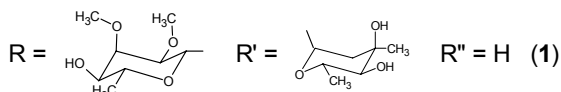
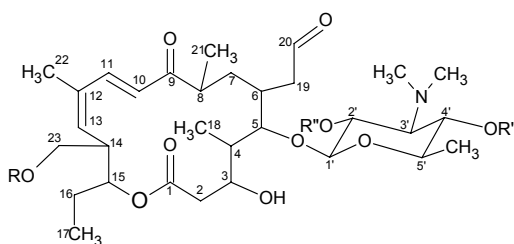
В Институте кристаллографии РАН были получены кристаллы и методом рентгеноструктурного анализа (РСА) пространственная структура фермента с разрешением 2,1 Å. Нами было проведено клонирование гена CmaLAC и определена его последовательность. Клонирование проводилось в несколько этапов. Сначала, исходя из данных по аминокислотной последовательности CmaLAC, полученной из третичной структуры, а также последовательностей других гомологичных лакказ в базе GeneBank, были сконструированы и синтезированы праймеры на сигнальную последовательность, N- и C-концевые участки, а также консервативные участки аминокислотной последовательности, участвующие в связывании ионов меди. С помощью полимеразной цепной реакции были получены перекрывающиеся по последовательности фрагменты ДНК размером от 500 до 1000 п.н. Секвенирование этих фрагментов позволило определить всю нуклеотидную последовательность всего гена, кодирующего CmaLAC, включая интроны. Было показано, что имеются небольшие отличия от аминокислотной последовательности, полученной методом РСА.

# ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МАКРОЛИДНОГО АНТИБИОТИКА 5-О-МИКАМИНОЗИЛТИЛОНОЛИДА

Шишкина А.В., Коршунова Г.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Макролидные антибиотики тилозин (1), и 5-О-микаминозилтилонолид (ОМТ) (2) являются антибактериальными лекарственными средствами, действие которых основано на избирательном подавлении биосинтеза бактериального белка. Макролиды связываются с большой субчастицей рибосомы так, что лактонное кольцо антибиотика располагается поперек рибосомного туннеля, препятствуя росту полипептидной цепи. Пептидные производные рассматриваемых антибиотиков служат модельными соединениями для изучения топографии растущей пептидной цепи в рибосомном туннеле [1].



Цель настоящей работы состоит в разработке методов синтеза пептидных производных ОМТ по С-23, содержащих пептидные последовательности различной конформации ( $\alpha$ -спирали или протяженные) для дальнейшего исследования их взаимодействий с рибосомой методом РСА. Осуществлен синтез ОМТ (2) из тилозина (1) в условиях кислого гидролиза (рН 2). Получено диацетильное производное ОМТ по положениям 2' и 4' (3). Проведены реакции конденсации с модельными пептидами по 23-гидроксильной группе в присутствии и в отсутствие защитных групп в положениях 2' и 4' с использованием различных активаторов. Синтезированные пептидные производные очищены колоночной хроматографией на силикагеле и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Индивидуальность полученных веществ доказана методами ТСХ и ВЭЖХ, структура доказана с помощью масс- и ЯМР-спектров.

1. Сумбатян Н.В., Коршунова Г.А., Богданов А.А. // Биохимия. 2003. Т. 68. С. 1436-1438.

# ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ФУНКЦИИ РИБОСОМНОГО БЕЛКА S7 БАКТЕРИЙ *IN VIVO*

Шубернецкая О.С.

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

На биогенез рибосом расходуется половина ресурсов бактериальной клетки. Следовательно, любой агент, способный интерферировать с этим процессом, должен обладать сильным антибактериальным действием. Это определяет необходимость изучения самосборки рибосомы как *in vitro*, так и *in vivo*.

Сборка малой субчастицы рибосомы начинается с взаимодействия белков S4 и S7 с 16S РНК. Белок S7 обеспечивает организацию основного 3'-концевого домена 16S РНК и связывание других белков при формировании «головы» субчастицы.

Существует ряд подходов, позволяющих эффективно изучать самосборку рибосом *in vitro*, однако исследование этого процесса *in vivo* затруднительно.

Цель нашей работы – найти подход к изучению участия белка S7 в сборке бактериальной рибосомы *in vivo*. Один из эффективных приемов, т.н. «нок-ин», предполагает экспрессию белка S7 с плазмиды и изучение возможности его встраивания в рибосомы клетки-хозяина. При этом необходим метод оценки как эффективности встраивания плазмидного белка в рибосомы, так и их функциональной активности.

В первом подходе в нашей группе был использован полиморфизм длины С-концевого домена белка S7 *E. coli*, что позволило отличить гибридные рибосомы от исходных по электрофоретической подвижности белка S7 (Karginov et al, FEBS Lett. 1998).

Второй подход заключался во введении в С-концевой домен S7 участок узнавания протеинкиназой А, что позволяет метить белок радиоактивным фосфором из АТР (Fredrick, Noller, JMB 2000).

В третьем подходе нами разработана схема получения химерного белка S7, слитого с зеленым флуоресцентным белком EGFP. Данный подход позволит определить долю гибридных рибосом, оценить их функциональную активность и визуализировать процесс сборки.

Работа поддержана грантами РФФИ 06-04-49208, РФФИ-НВО 03-04-89001 (047.015.018), РФФИ-ГФЕН 04-04-39014.

# ИНЖЕНЕРИЯ КОФЕРМЕНТНОЙ СПЕЦИФИЧНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ФОРМИАТДЕГИДРОГЕНАЗ

Ясный И.Е., Петров А.С., Садыхов Э.Г., Серов А.Е., Тишков В.И.

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

NAD<sup>+</sup>-зависимые формиатдегидрогеназы (ФДГ) из различных источников проявляют очень высокую специфичность к NAD<sup>+</sup> по сравнению с NADP<sup>+</sup>. В нашей лаборатории гены NAD<sup>+</sup>-зависимых ФДГ из *Arabidopsis thaliana* (АгаФДГ) и сои *Glycine max* (SoyФДГ) были клонированы в клетках *E.coli*, ферменты были выделены в гомогенном растворимом виде. Эти ферменты также проявили высокую специфичность к NAD<sup>+</sup>. В рамках изучения молекулярных основ распознавания коферментов активными центрами ферментов нами была поставлена задача получения растительных ФДГ, специфичных к NADP<sup>+</sup>. Методами множественного выравнивания аминокислотных последовательностей и компьютерного моделирования поверхности белков были определены остатки, замена которых может привести к изменению специфичности фермента. Был проведен направленный мутагенез генов ферментов и осуществлена экспрессия полученных генетических конструкций в клетках *E.coli*. Измерения кинетических параметров выделенных мутеинов показали, что они проявляют высокое сродство к NADP<sup>+</sup>. Таким образом, нам впервые удалось изменить коферментную специфичность ФДГ из растительных источников от NAD<sup>+</sup> к NADP<sup>+</sup>, выделить полученные мутантные NADP<sup>+</sup>-зависимые белки в гомогенном растворимом виде и охарактеризовать их.

# **Отделение "Неорганическая химия"**

## **Подсекция – молодые ученые**

### **Состав жюри:**

**Горбенко О.Ю.** ст. науч. сотр., д.х.н. – председатель жюри

**Глазунова Т.Ю.** мл. науч. сотр., к.х.н. – секретарь

**Ардашникова Е.И.** доцент, к.х.н.

**Васильев Р.Б.** к.х.н.

**Долгих В.А.** вед. науч. сотр., профессор, д.х.н.

**Кнотько А.В.** ст. науч. сотр., к.х.н.

**Миронов А.В.** науч. сотр.

**Штанов В.И.** вед. науч. сотр., к.х.н.



**ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНОГО УДОБРЕНИЯ  
ИЗ НЕОБОГАЩЕННОЙ РУДЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ  
НЕТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ**

Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч., Бардин С.В.

*Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан*

Фосфориты Центральных Кызылкумов резко отличаются от существующих перерабатываемых фосфоритов по минералогическому составу и имеют специфические свойства. Для их переработки необходимы новые методы и технологические приемы, которые позволили бы получать на их основе продукты с приемлемыми технико-экономическими и агрохимическими показателями.

Разработан способ переработки низкосортных высококарбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов, содержащих 16-18 %  $P_2O_5$ , разложением их фосфорной и серной кислотой с получением фосфорных удобрений.

Фосфатное сырье разлагается в твердофазном режиме в шнековом реакторе-смесителе неупаренной экстракционной фосфорной кислотой с концентрацией 19-22 %  $P_2O_5$  и концентрированной серной кислотой. Экстракционная фосфорная кислота берется в таких количествах, чтобы влажность массы не превышала 20 %. Норма концентрированной серной кислоты подбирается таким образом, чтобы обеспечить образование гранулированного продукта. Суммарная норма кислот составляет 95-100 % из расчета на образование монокальцийфосфата. За счет сильной экзотермичности реакции происходит подсушивание продукта. рН 10 %-ного раствора продукта превышает 2,5, что позволяет обходиться без стадии нейтрализации. Ведение процесса в твердофазном режиме позволяет избежать пенообразования при разложении низкосортных фосфоритов, что увеличивает производительность шнекового реактора.

После этого полученный полусухой продукт направляется в барабан-сушилку. После сушки продукт поступает на классификацию. Мелкая фракция в качестве ретура направляется в шнековый реактор для поддержания определенной консистенции реакционной массы. Средняя фракция поступает в качестве готового продукта на упаковку и хранение. Крупная фракция направляется на дробление и классификацию.

Полученный продукт содержит 18-21 % общего  $P_2O_5$ , из которых 85-90 % фосфора находятся в усвояемой форме (содержание усвояемого  $P_2O_5$  составляет около 15-16 %).

Таким образом, разработанная интенсивная нетрадиционная технология позволяет получить на основе небогащенного высококарбонизированного фосфатного сырья Центральных Кызылкумов не только простой суперфосфат, содержащий 10-11 %  $P_2O_5$ , но и фосфорное удобрение, содержащее 18-21 %  $P_2O_5$ .

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

### АЦЕТАТА И ОКСИНАТА ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III)

Бессонов А.А., Байдина И.А., Морозова Н.Б., Гельфонд Н.В., Игуменов И.К.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,*

*bessonov@che.nsk.su*

Отсутствие информации о надежных методах синтеза, структурных данных и термических свойствах летучих комплексов золота(III) с органическими лигандами сдерживает их практическое применение для получения пленок золота методом химического осаждения из газовой фазы.

В данной работе получены ацетат  $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOCOCH}_3]_2$  и 8-хинолинолат  $(\text{CH}_3)_2\text{AuC}_9\text{H}_6\text{NO}$  диметилзолота взаимодействием  $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$  с соответствующими органическими лигандами. Соединения очищены методом зонной сублимации ( $60^\circ\text{C}$ ,  $6 \cdot 10^{-2}$  торр и  $80^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  торр, соответственно). Комплексы растворимы во многих органических растворителях и стабильны на воздухе в течение длительного времени. Идентификация проведена с помощью ИК, УФ,  $^1\text{H}$ -ЯМР и масс-спектрометрии. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об однофазности полученных продуктов.

Впервые проведена расшифровка кристаллической структуры ацетата и 8-хинолинолата диметилзолота(III). Кристаллы исследуемых комплексов принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные:

$[(\text{CH}_3)_2\text{AuOCOCH}_3]_2$ :  $a = 12,214(5)$ ,  $b = 14,307(3)$ ,  $c = 7,6635(15)$  Å,  $\beta = 103,39(3)^\circ$ , пр. гр. P2(1)/c,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,917$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0261$ .

$(\text{CH}_3)_2\text{AuC}_9\text{H}_6\text{NO}$ :  $a = 8,7133(17)$ ,  $b = 27,875(6)$ ,  $c = 8,6688(17)$  Å,  $\beta = 102,76(3)^\circ$ , пр. гр. P2(1)/c,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,401$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0909$ .

Установлено, что ацетат диметилзолота имеет димерную структуру с расстоянием Au...Au 2,989 Å. Оксинат диметилзолота является мономером. Каждый атом золота в комплексах имеет плоско-квадратную координацию с атомами окружения. Среднее значение длин связей Au–C равно 2,024 Å. В структурах ацетата и оксината диметилзолота обнаружено слабое взаимодействие Au...Au (3,57 – 3,71 Å) между отдельными структурными единицами.

# СОЗДАНИЕ СИСТЕМ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ТЕПЛОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Борисова Н.В., Титов И.В.

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»*

Наноразмерные слои оксида вольфрама (VI) и гетерогенные системы Cu - WO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> - Cu (с различной толщиной и последовательностью нанесения слоев Cu и WO<sub>3</sub>) могут быть использованы в качестве катализаторов, тепло- и светоотражающих покрытий, фото- и электрохромных регистрирующих сред. В представленной работе были изучены оптические (спектры отражения и поглощения) свойства данных объектов в зависимости от температуры и времени теплового воздействия с целью разработки материалов с регулируемым уровнем чувствительности.

Образцы толщиной 3 - 100 нм наносили методом термического испарения в вакууме используя «ВУП-5М» на подложки из стекла и подвергали термообработке в атмосферных условиях в интервале температур 300 - 550 К в течение 1 - 120 мин. в сушильном шкафу «Mettert BE 300». Толщину пленок определяли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим методами. Спектры поглощения и отражения до и после термообработки регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700» в спектральном диапазоне 190 - 1100 нм.

Установлено, что степень превращения для всех исследованных объектов зависит от типа и толщины образца, температуры и времени термической обработки. По кинетическим кривым для каждого образца были определены константы скорости процессов ( $10^{-1}$  -  $10^{-5}$ ), ответственных за наблюдаемые изменения оптических свойств, и порядок реакций (0,7 - 2). На основании полученных результатов можно предложить оптимальные материалы, условия для регистрации тепловых излучений и параметры для считывания информации (таблица).

Материалы для регистрации тепловых излучений				
Материал	d, 10 <sup>-8</sup> м		λ, нм	Т, К
	Cu	WO <sub>3</sub>		
Cu	1 - 10	-	420 - 1100	523
WO <sub>3</sub>	-	2 - 8	350 - 700	523
Cu - WO <sub>3</sub>	1 - 10	1 - 5	300 - 1100	373
WO <sub>3</sub> - Cu	5 - 10	1 - 5	420 - 1100	423

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА ВАНАДИЕМ

Винокуров А.А.

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

Легирование полупроводниковых соединений - эффективный метод модифицирования их свойств. Теллурид свинца, при легировании элементами с переменной валентностью, приобретает принципиально новые электрофизические свойства, такие как: стабилизация уровня Ферми, задержанная фотопроводимость и др. Представляет интерес процесс легирования теллурида свинца ванадием, образующего устойчивые теллуриды с разным зарядовым состоянием металла.

Методом Бриджмена синтезировано 6 монокристаллов теллурида свинца, легированного ванадием. Три из них выращены по квазибинарному разрезу  $V_3Te_4 - PbTe$ , один - по разрезу  $VTe_2 - PbTe$ , а остальные два - из шихты, составы которой лежали по разные стороны от квазибинарных разрезов  $V_xTe_y - PbTe$  в тройной системе Pb-V-Te. Кристаллы разрезали на шайбы на станке с алмазным диском. Судя по кривым качания, разориентация блоков составляла от  $15'$  до  $1.5^\circ$ .

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа определено распределение ванадия по длине трех кристаллов. Проведено изучение отполированных шайб на электронном микроскопе, а также рентгеноспектральный анализ поверхности. На малоугловых границах наблюдалось выделение теллуридов ванадия в виде второй фазы  $V_3Te_4$ , причем в матрице кристалла содержание ванадия не превышало 1 ат.%.

Из результатов измерения эффекта Холла при 298 К построены кривые распределения электронов ( $n$ ) и дырок ( $p$ ) по длине выращенных кристаллов и показано, что в зависимости от содержания ванадия  $n$  и  $p$  меняются в пределах  $2 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Обнаружен переход в высокоомное состояние при охлаждении ( $10^5 - 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), а также фоточувствительность - при наличии ИК-подсветки наблюдалось падение сопротивления на 2 порядка. Из температурных зависимостей удельного сопротивления оценена глубина залегания донорного уровня ванадия относительно дна зоны проводимости, которая лежит в пределах 10-14 мэВ.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов при низких температурах описываются законом Кюри-Вейса с температурой Кюри, близкой к 0 К.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ IV-V ГРУПП И СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА

Гринева О.В., Борило Л.Н., Лыскова Е.А.

*Томский государственный университет*

В настоящее время большое значение придается исследованию физико-химических свойств тонких пленок, так как развитие новых областей современной техники выдвинуло на видное место применение всевозможных материалов в тонкопленочном состоянии.

Пленки на основе сложных оксидных систем  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-CoO}$  синтезировали золь-гель методом, из пленкообразующих растворов. Растворы готовили на основе ректефицированного этилового спирта,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HfOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$  с концентрацией 0,4 моль/л. Пленки получали методом центрифугирования, с последующей термообработкой при температурах  $60^\circ\text{C}$  в течении 20 мин.,  $800^\circ\text{C}$  в течении одного часа на подложках из стекла, кремния, поликора, кварца и сапфира.

На основании результатов комплексных исследований процессов протекающих в пленкообразующих растворах и в тонком слое на поверхности подложки, проводимых с использованием современных методов анализа, таких как ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, РФА, дифференциально-термический анализ, электронная микроскопия и ряда других, изучены физико-химические процессы формирования простых и сложных оксидных систем и основные физико-химические свойства полученных материалов.

Физико-химические процессы лежащие в основе получения тонкопленочных материалов включают на стадии приготовления и выдержки ПОР процессы сольватации, гидролиза, образования коллоидных частиц. При нанесении раствора на подложку протекает окончательный гидролиз осажденного вещества, испарение воды, растворителя и формирование оксидных структур.

Структура пленок изменяется от аморфной до поликристаллической, что определяется режимом термообработки, природой подложки. Показатель преломления пленок сложного состава на основе оксида германия имеет значения от 1,95 до 2,03, на основе оксида тантала - от 1,97 до 2,13, а толщина от 20 до 60 нм и от 80 до 120 нм соответственно.

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ НА ПОДСЛОЕ ТАНТАЛА МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Гомолко П.В., Грищук М.М., Сокол В.А.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск*

В связи с резким увеличением использования в современной мировой микроэлектронике многокристалльных модулей с многоуровневой системой межсоединений, важной научной проблемой является разработка способов получения тонких медных пленок на тантале с целью создания металлизации микронного и субмикронного уровня.

Нами предложен трехстадийный способ получения тонких пленок меди, обладающих адгезией к подслою тантала на ситалловой подложке, включающий следующие процессы:

активацию тантала путем кислотного разрушения оксидного поверхностного слоя;

получение тонкой затравочной, или первичной, пленки меди методом химического осаждения;

электрохимическое осаждение пленки меди толщиной 2 мкм на затравочном слое.

Химическое осаждение первичного затравочного слоя толщиной 1000-2000 Å обеспечивает высокую селективность всего технологического процесса медной металлизации.

Разработаны оригинальные химические составы растворов травления и химического меднения тантала, водного раствора электролита для электроосаждения меди.

Отработаны оптимальные режимы последовательного проведения каждой стадии способа получения пленки меди (рН среды, температура, время) обеспечивающие максимальную эффективность всего технологического процесса.

Методом сканирующей электронной микроскопии и scotch tape – тестированием показано, что тонкие пленки меди (2 мкм), полученные предложенным способом, обладают планарностью и высокой адгезией к активному слою тантала.

# РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Егорова Е.Ю.

*Томский политехнический университет*

Очистка различного рода газовых выбросов от вредных для живой природы веществ эффективно решается сегодня каталитическими методами. В настоящее время большое внимание уделяется разработкам носителей катализаторов на основе керамических материалов. Использование керамики связано с её коррозионной и термической стойкостью, газопроницаемостью, высокой механической прочностью и долговечностью.

Цель данной работы – создание пористой проницаемой керамики с повышенной прочностью и однородной пористостью на основе природного силикатного сырья. Нами были разработаны составы керамических масс на основе глинистого сырья и цеолитовых пород в качестве связки, диопсидовых и волластонитовых пород в качестве наполнителя, и боя листового и тарного стекла в качестве плавня. Компонентный состав масс подбирали исходя из имеющихся наработок получения пористой керамики на основе глин и цеолита с использованием волластонитовой и диопсидовой пород в качестве наполнителя.

Подготовка сырьевых материалов заключалась в измельчении связующих и непластичных компонентов. Гомогенизация сырьевой массы проводилась мокрым помолом в шаровой мельнице.

Исследования процессов фазообразования при обжиге в анализируемых массах, проведенные с помощью рентгенофазового анализа, выявили образование кальциевого алюмосиликата – анортита ( $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ ), которое сопровождается разрыхлением керамической структуры и как следствие увеличением пористости. Данные по характеристике пористой структуры, полученные методом ртутной порометрии, указывают на монопористость полученной керамики. Проведенные исследования физико-технологических свойств образцов показали, что из ряда разработанных составов наиболее перспективными являются волластонит-глиняные массы.

Хорошие показатели механической прочности (60-65 МПа), низкой усадочной способности и пористости порядка 40% дают возможность рекомендации опробования разработанных составов в качестве носителей катализаторов.

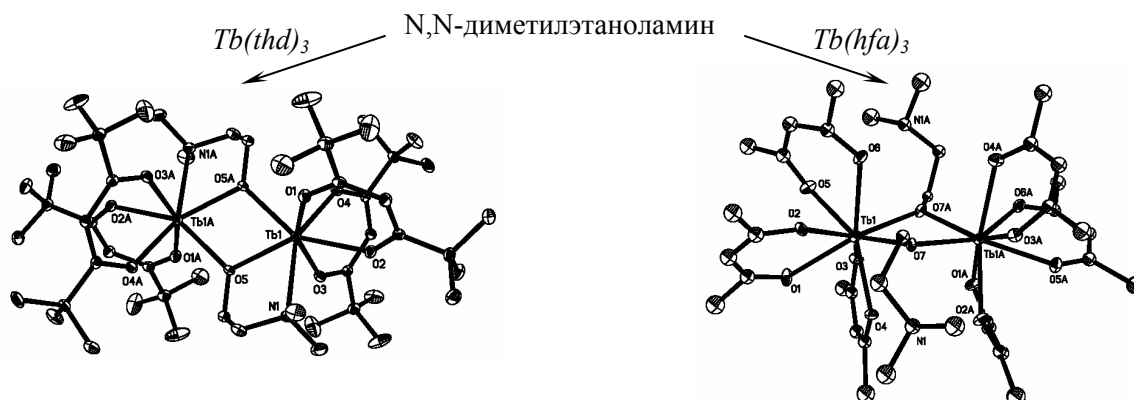
# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ РЗЭ(III) С АМИНОСПИРТАМИ

Елисеева С.В.

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

$\beta$ -Дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ(III)) и в настоящее время остаются одним из наиболее интенсивно изучаемых классов координационных соединений благодаря широким возможностям их использования: от эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах, сдвигающих реагентов в методе ЯМР, летучих прекурсоров в методе химического осаждения из паровой фазы, катализаторов органических реакций до люминесцентных меток в биологии. Для целенаправленного варьирования физико-химических свойств  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ(III) широко используют прием разнолигандного комплексообразования [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие  $N,N$ -диметилэтанолamina с  $\text{Ln}(\text{thd})_3$  ( $\text{thd}^-$  - 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат ион) и  $\text{Ln}(\text{hfa})_3$  ( $\text{hfa}^-$  - гексафторацетилацетонат ион),  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}$ . Методом рентгеноструктурного анализа на примере комплексов тербия показано, что взаимодействие  $\text{Ln}(\text{thd})_3$  и  $\text{Ln}(\text{hfa})_3$  с  $N,N$ -диметилэтанолaminом в толуоле приводит к образованию димерных комплексов:  $\text{Ln}_2(\text{thd})_4(\mu, \eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2$ , где аминоспирт проявляет хелатную и мостиковую функции, вытесняя один из  $\text{thd}^-$ -лигандов, и  $\text{Ln}_2(\text{hfa})_6(\mu\text{-OH}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2$ , в котором аминоспирт выступает в качестве нейтрального мостикового лиганда, соответственно. Изучены термическая устойчивость и фотолюминесцентные свойства полученных комплексов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 05-03-33090, 04-02-17040).

1. K. Binnemans, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, and V. Pecharsky, eds, Elsevier, Amsterdam, 2005, Ch. 225.



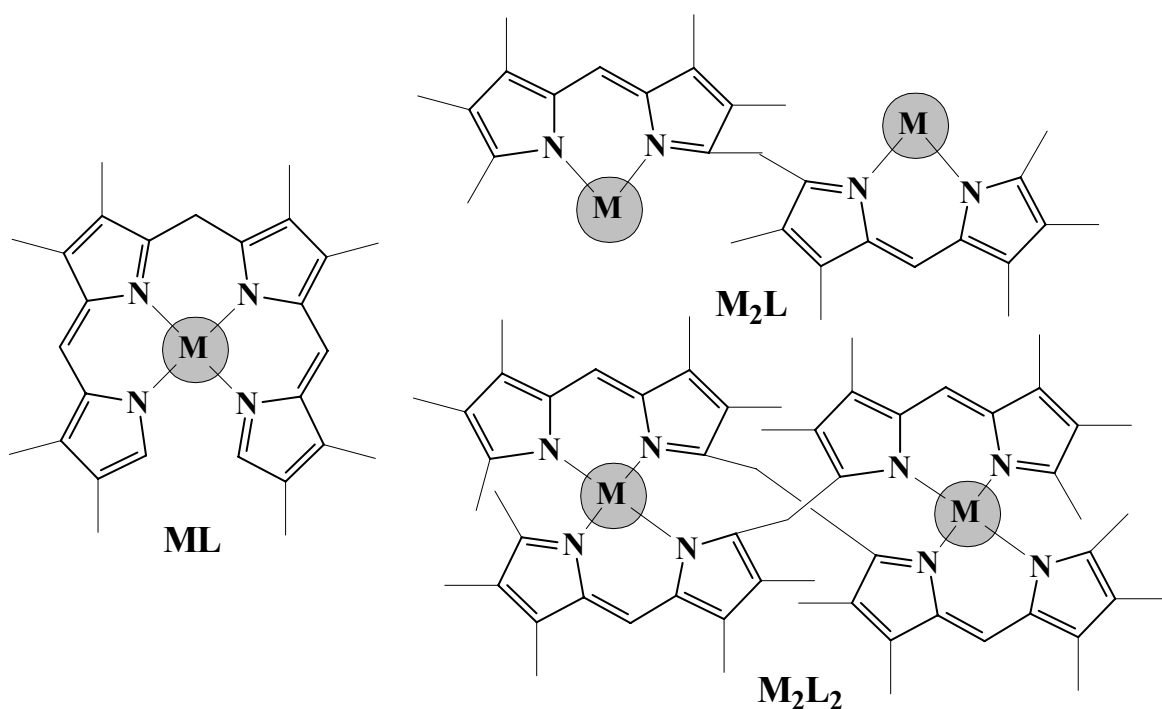
**МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ D-МЕТАЛЛОВ С  
БИЛАДИЕНОМ-А,С: СПЕКТРАЛЬНОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ**

<sup>1</sup>Захарова С.П., <sup>1</sup>Румянцев Е.В., <sup>2</sup>Антина Е.В.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН

Методами электронной спектроскопии и калориметрии титрования исследованы процессы комплексообразования ацетатов ряда d-металлов (Zn(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II)) с синтетическим аналогом билирубина – декаметилзамещенным биладиена-а,с в ДМФА при 298.15 К. В изученных системах обнаружено образование комплексов трех различных типов: моноядерного "порфириноподобного" (ML), биядерного разнолигандного (M<sub>2</sub>L) и биядерного гомолигандного (M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>):



Показано, что влияние природы катиона существенно отражается как на составе металлохелатов биладиена-а,с, так и на их термодинамической устойчивости. Понижение способности ионов металлов к образованию комплексов ML коррелирует с увеличением ионных радиусов в ряду Ni<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Cd<sup>2+</sup> < Hg<sup>2+</sup>, а рост численных значений термодинамических констант комплексообразования в ряду ZnL–CdL–HgL согласуется с известной закономерностью для хелатов бидентатных O- и N–донорных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-96341).

# СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Имехенова А.В.

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

Создание новых материалов с заданными свойствами, улучшение свойств известных материалов и придание им новых ценных качеств и возможностей применения – таковы важнейшие задачи современного материаловедения. В решении этих задач видное место занимают кислородные соединения на основе молибдена и вольфрама [1].

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , полученные по твердофазной методике. Однофазность образовавшихся продуктов контролировали методами ДТА и РФА.

Взаимодействие в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  начинается в интервале температур 500-550°C и времени прокаливания 120ч. При соотношении исходных компонентов 1:2:1 – 1:2:3 и 1:6:1 на рентгенограммах образцов обнаружены линии новых фаз  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$  и  $\text{NaNi}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$ . Фазы переменного состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  в однофазном состоянии получены прокаливанием при 600-650° С в течение 180-200ч, а однофазный  $\text{NaNi}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$  при 650-680°C в течение 250-270ч.

Тройной молибдат  $\text{NaNi}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$  кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. P1(-); Z=2;  $a=6.938(2)$  Å;  $b=17.573(5)$  Å;  $c=6.851(1)$  Å;  $\alpha=87.94(2)^\circ$ ;  $\beta=101.46(2)^\circ$ ;  $\gamma=92.29(2)^\circ$ ;  $V/Z=408.8$  Å<sup>3</sup>. Фазы переменного состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  изоструктурны тройному молибдату  $\text{Na}_{0.825}\text{Zn}_{0.825}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$  [2] и кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. R3(-)с, Z=6). Для  $\text{NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$   $a=9.361(5)$  Å;  $c=22.927(0)$  Å;  $V/Z=290.00$  Å<sup>3</sup>. Плавятся полученные тройные молибдаты инконгруэнтно  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  при 825°C и  $\text{NaNi}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$  при 840°C.

## Литература

1. Калинин В.Б.//Неорган. материалы. 1990. т.26. №11. с.2229
2. Лазорьяк Б.Е., Ефремов В.А.//Журн. неорган. химии. 1987. т.32. №3. с.652

## КОНВЕРСИЯ ФОСФОГИПСА РАСТВОРОМ УГЛЕАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ I И II СТУПЕНЕЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА

Иралиев Б.Х., Мирзакулов Х.Ч., Бардин С.В.

*Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан*

Фосфогипс является отходом заводов, производящих экстракционную фосфорную кислоту. В Республике Узбекистан на настоящий момент накоплено порядка 80 млн. т фосфогипса. Наиболее экономически оправданным способом его утилизации является конверсия раствором карбоната аммония с получением сульфата аммония и фосфомела. Однако карбонат аммония является дорогим продуктом. Поэтому были проведены исследования по возможности использования вместо карбоната аммония растворов углеаммонийных солей, полученных с I и II ступеней дистилляции производства карбамида ОАО «Электркимёсаноат», г. Чирчик. Использованный для экспериментов раствор углеаммонийных солей II ступени дистилляции характеризовался следующим составом, масс. %:  $\text{CO}_2$  – 40,5,  $\text{NH}_3$  – 25,3, карбамид – 4,5 и биурет – 0,16.

Фосфогипс ОАО "Аммофос", г. Алмалык, имел следующий состав (масс. %, в пересчете на сухое вещество):  $\text{CaO}$  – 40,4;  $\text{SO}_3$  – 57,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – отс.;  $\text{P}_2\text{O}_5$  общ – 2,04;  $\text{P}_2\text{O}_5$  вод – 0,61; при содержании общей влаги 21,7.

Были выявлены оптимальные параметры процесса конверсии фосфогипса углеаммонийными солями: температура, °C – 45÷50, соотношение Т:Ж – 1:(2÷3), pH среды – 7,5÷8,0, норма карбоната аммония, отн. % – 100÷105, концентрация обратного раствора сульфата аммония, масс. % – 10÷15, продолжительность конверсии, час – 1,5÷2. Наличие примеси карбамида до 2 % масс. не оказывает существенного влияния на величину степени конверсии. Избыток аммиака в жидкой фазе увеличивает скорость фильтрации фосфомела, но не влияет на степень конверсии.

При проведении процесса конверсии при оптимальных условиях образуется раствор сульфата аммония с концентрацией 38-42 %, который может быть переработан на гранулированный сульфат или сульфат-фосфат аммония, а также может быть использован при получении других азотсодержащих удобрений. Попутно также получается фосфомел, содержащий до 90-95 % карбоната кальция, который может быть использован в качестве сырья в цементной промышленности или переработан на фосфорсодержащее удобрение.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА РАСШИРЕННЫМ МЕТОДОМ ВАЛЕНТНОСТИ СВЯЗИ

Кандюшева Е.А., Шукаев И.Л.

*Ростовский государственный университет*

В сложных оксидах  $ABO_3$  типа перовскита (А–двухзарядный, В–четырёхзарядный катионы) малое замещение В на трёхзарядный В' при последующей гидратации даёт  $AB_{1-x}B'_xO_{3-x}(OH)_x$  – высокотемпературные протонные проводники [1]. На основе экспоненциальной функции Брауна для зависимости длины от валентности связи  $L=L_1-b \cdot \ln V$  [2], ранее нами предложена модель, в которой данный псевдопотенциал расширен на силы отталкивания во второй координационной сфере [3]. С использованием этой модели в данной работе проанализированы релаксация структуры замещенного перовскита вокруг протонного дефекта и способы оценки энергетического барьера переноса протона.

Минимизируемая в ходе моделирования величина – модуль комплексного отклонения (усредненный на атом) – (МКО), действительная часть которого – отклонение суммы валентных усилий от формальной валентности, мнимая – сумма антивалентностей (учитывающих отталкивание):

$$MCO = \sqrt{\left(\sum \Delta V\right)^2 + \left(\sum V_{отт.}\right)^2}$$

В рамках модели изучены Sc:BaZrO<sub>3</sub>, Y:BaZrO<sub>3</sub> и Ga-замещенные BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> и CaTiO<sub>3</sub>. Предложен косвенный способ оценки энергии активации переноса протона – через «валентный барьер»  $V_V$ , определяемый как разница МКО в стабильном исходном и напряженном переходном состояниях. Выявлены зависимости  $V_V$  от различных параметров структуры, хорошо согласующиеся с известными экспериментальными данными о факторах, влияющих на величину протонной проводимости [1]. Результаты моделирования сравниваются с данными, полученными с использованием программного комплекса GULP [4].

1. Kreuer K.-D., Paddison S.J., Spohr E. et al. // Chemical Reviews. – 2004. – v.104, №10. – p.4637-4676.
2. Brown I.D., Altermatt D. // Acta Crystallogr. – 1985. – v.41B, №3 – p.244–247.
3. Шукаев И.Л. // Сб. тезисов докладов Всеросс. конф. “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2004. – с. 453.
4. Gale J.D. // J.C.S. Faraday Trans. – 1997. – v.93, №4. – p.629–637.

# ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОЛОВА НА МЕДЬ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ МЕДЬ-ОЛОВО

Кузнецов Б.В., Воробьева Т.Н.

*Белорусский государственный университет*

Одной из актуальных задач современной электрохимии является изучение явления подпотенциального осаждения (UPD) атомов менее благородного на поверхность более благородного металла. Это осаждение протекает при потенциалах положительнее, чем равновесный потенциал Нернста, и обусловлено специфическим взаимодействием между атомами осаждаемого металла и металл-субстрата. После формирования одного монослоя процесс UPD прекращается, но может протекать далее, если одновременно с ним происходит осаждение более благородного металла [1]. Таким образом, UPD может оказать существенное влияние на процесс образования сплава при совместном осаждении металлов. Однако имеющейся информации недостаточно для корректного прогнозирования процесса UPD и объяснения его роли в сплавообразовании.

Цель данного исследования заключалась в выявлении возможности протекания UPD олова на медь, и установлении влияния этого явления на процесс образования медно-оловянных сплавов при их электрокристаллизации.

Для изучения явления UPD использовали метод циклической вольтамперометрии. Объектами исследования являлись кремнефтористые и дифосфатные электролиты, разработанные авторами ранее [2,3].

Показано, что в обоих случаях осаждения олова на медь из рассмотренных электролитов, имеет место процесс UPD, о чем свидетельствуют наличие характерных пиков на вольтамперограммах и исчезновение их при повторных циклах поляризации, а также данные по определению величины электрического заряда, расходуемого на формирование одного монослоя олова ( $\sim 400 \text{ мкК/см}^2$ ).

Установлено, что при введении в растворы ионов меди этот металл восстанавливается в диапазонах потенциалов, соответствующих UPD олова на медь. В таком случае UPD олова продолжается на протяжении всего процесса электролиза, обеспечивая благоприятные условия для формирования медно-оловянных сплавов.

1. Budniok A. // Thin Solid Films. 1981. 81. P. 289.
2. Рева О.В., Воробьева Т.Н., Кузнецов Б.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. №1. С. 44.
3. Кузнецов Б.В., Воробьева Т.Н., Варвашевич А.И. Сб. Статей «Свиридовские чтения» / Под ред. Воробьевой Т.Н. 2005. Вып. 2. С. 163.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА В МЕТОДЕ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНИТРИДНЫХ ПЛЕНОК**

Леднев В.Н., Кузяков Ю.Я.

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

Метод лазерного напыления с использованием наносекундных лазеров, работающих в режиме одиночных импульсов, широко используется для синтеза пленок, содержащих сверхтвердые фазы кристаллического нитрида углерода. До настоящего времени синтезировать пленки с высокой степенью кристалличности не удалось. Для увеличения степени кристалличности пленок предложен и применен двухимпульсный метод, в котором для лазерной абляции графитовой мишени в азоте используются два следующих друг за другом лазерных импульса. Применение второго импульса приводит к увеличению кинетической энергии частиц, осаждающихся на подложку, что способствует образованию кристаллических фаз в растущей пленке.

Были синтезированы пленки с использованием одно и двухимпульсного методов. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В РФА спектрах пленок, синтезированных двухимпульсным методом, наблюдали три рефлекса. В то время как в спектре пленок, полученных одноимпульсным методом, рефлексы не наблюдали.

Результаты анализов пленок методом РФЭС показали, что при использовании двухимпульсного метода в пленках происходит увеличение количества атомов углерода в состоянии  $sp^3$  гибридизации, а также в увеличение концентрации азота в  $\sim 1.4$  раза. В пленках, полученных обоими методами, содержание кислорода приблизительно одинаково  $\sim 15\%$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 04-03-32864а.

# СТРУКТУРА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ХРОМАТОВ РЗЭ СОСТАВА $M^I_5La(CrO_4)_4$

Леуткина Е.В., Бобылев А.П., Комиссарова Л.Н.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,*

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

Соединения состава  $M^I_5La(AlO_4)_4$  хорошо изучены на примере молибдатов редкоземельных элементов. Они обладают люминесцентными свойствами с достаточно большим временем свечения и высокой интенсивностью свечения [1]. Целью нашей работы было выявление возможности образования ранее не известных сложных хроматов состава  $M^I_5La(CrO_4)_4$ , где  $M^I = K, Rb$ .

Методом твердофазного синтеза при варьировании исходных реагентов ( $La_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $M^I_2CrO_4$  или  $La_2(CrO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ,  $M^I_2CrO_4$ ) и температуры ( $400^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ) были получены новые сложные хроматы  $M^I_5La(CrO_4)_4$ ,  $M^I = K$  и  $Rb$ . Кроме того, показано, что они могут быть получены и в гидротермальных условиях ( $La_2O_3 : CrO_3 : M^I_2CrO_4 = 1 : 3 : 5$ ) при  $160^\circ C$ .

Все синтезированные соединения относятся к структурному типу семейства пальмиерита, они проиндцированы в гексагональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}m$   $Z = 3$ . Параметры элементарных ячеек составляют  $a = 5.717 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.057 \text{ \AA}$  для соединения калия-лантана и  $a = 5.824 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.853 \text{ \AA}$  - для рубидия-лантана. Структуры сложных хроматов уточнены методом Ритвельда ( $R_{wp} = 7.12\%$ ,  $R_p = 5.57\%$ ). Атомы РЗЭ занимают в структуре позиции  $M2$ , а атомы калия –  $M1$  и  $M2$ , причем позиции  $M1$  заняты статистическим образом ( $M1 = 0.5M^{3+} + 0.5K^+$ ). Тетраэдры  $CrO_4$  в структуре имеют симметрию  $C_{3v}$ , которая подтверждена методом ИК-спектроскопии. Для всех соединений построены корреляционные диаграммы и проведены отнесения максимумов полос поглощения.

Сложные хроматы,  $M^I_5La(CrO_4)_4$  где  $M^I = K, Rb$  плавятся с выделением тепла без разложения, в частности, для  $K_5La(CrO_4)_4$   $\Delta H = 60.7 \text{ кДж/г}$  и  $T_{пл.} = 777^\circ C$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, O.I. Lebedev, *J. Solid State Chem.*, **176**, 76 (2003).  
Работа поддержана РФФИ, № проекта 03-03-32994.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ОРТОТАНТАЛАТ ЛАНТАНА

Лисеенко О.В.

*Томский государственный университет*

Свойства материалов во многом определяются методами и условиями получения. В связи с этим, для получения качественных покрытий, обладающих заданным набором целевых свойств, необходимо определить оптимальные условия синтеза и установить процессы, протекающие при их формировании.

Известно, что золь-гель технологи позволяет синтезировать равномерные оксидные пленки с однородными свойствами по толщине [1]. Для получения пленок золь-гель методом готовили пленкообразующих растворов на основе этилового спирта и растворенных в нем хлоридов тантала и лантана. Соотношение концентраций солей в пересчете на оксиды составляла 1:1. Термический анализ высушенных при 333К ПОР показал, что образование  $\text{LaTaO}_4$  протекает через четыре стадии. Первые три эндотермических эффекта в интервале температур 328–679 К обусловлены ступенчатым удалением молекул воды и этилового спирта. Последняя стадия, сопровождающаяся выделением тепла, по данным рентгенофазового анализа соответствует кристаллизации  $\text{LaTaO}_4$ . В ИК-спектрах пленок наблюдаются широкие полосы поглощения при 1650, 2850, 2920 и 3000 – 3350  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о присутствии воды и спирта. Интенсивность данных полос уменьшается после постепенного нагрева пленки. Наличие полос в области 500 – 900  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии мостиковых связей  $\text{O-Ta-O}$  полимерного типа. Отсутствие полосы при 1055–1060  $\text{см}^{-1}$ , характерной для свободного гидроксида лантана ( $\delta(\text{La-OH})$ ), указывает на преимущественную координацию  $\text{OH}$ -групп к атомам тантала. Таким образом, не отожденном тонком слое существуют полимерные образования, в которых к кислородно-танталовому каркасу  $\text{Ta-O-Ta-O}$  координированны атомы лантана через оксомостики  $\text{Ta-O-La}$  или гидроксомостики  $\text{Ta-OH...HO-La}$ , а также гидроксогруппы, этокси группы и молекулы воды. В результате постепенного нагревания в тонком слое происходит взаимодействие между лантаном и танталом через гидроксо- и этокси- группы сопровождающееся выделением этилового спирта. Дальнейший отжиг ведет к сгоранию остаточных этоксигрупп и способствует кристаллизации пленки.

## Литература

1. Борило Л. П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134 с.



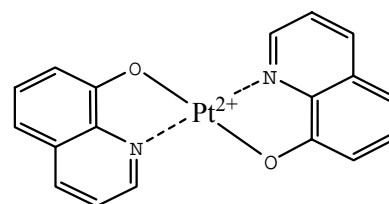
# НОВЫЙ ФОТО- И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА Pt(II) С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Масалович М.С., Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена*

Расширение круга объектов для электрохимической полимеризации является неотъемлемым этапом дальнейшего изучения электропроводящих тонкослойных полимеров на основе металлокомплексов переходных металлов с макроциклическими лигандами [1]. В связи с этим в качестве мономерной единицы для нового полимера нами выбран комплекс Pt (II) с бициклическим лигандом 8-оксихинолин (qol).

В качестве рабочего раствора был использован 1.0 мМ [Ptqol<sub>2</sub>] / 0.1 М Вu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN).



Установлено, что электрохимический синтез поли[Ptqol<sub>2</sub>] может быть осуществлен как в потенциодинамическом, так и потенциостатическом режимах. Наиболее электрохимически стабильные полимеры с высокими значениями толщины образуются в статических условиях при потенциале 1.0 В в растворе дихлорметана. Максимальные толщины полимеров, синтезированных в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах, составляют 0.3 (25 циклов / 0.0 – 1.3 В / v<sub>p</sub> = 50 мВ/с) и 1.3 мкм (E<sub>н</sub> = 1.0 В / τ<sub>н</sub> = 15 мин) соответственно. Многократное сканирование потенциала электрода с иммобилизованным на его поверхности слоем электроактивного вещества в течение 60 мин со скоростями развертки 50, 100, 200, 500 мВ/с не вызывает заметного снижения электропроводности полимера.

Поли[Ptqol<sub>2</sub>] проявляет фотоэлектрохимическую активность в растворе фонового электролита. При непрерывном облучении полным световым потоком (лампа ДРШ-1000) потенциал электрода с нанесенной на его поверхность полимерной пленкой достигает 350 мВ.

1. Г.А. Шагисултанова., Л.П. Ардашева, И.А. Орлова. “Электро- и фотоэлектроактивность тонкослойных пленочных полимеров на основе комплексов [NiSalen] и [NiSalphen]” // Журн.прикл. хим., 2003, т. 76, №10, С. 1675-1681.

# СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Новикова Г.В., Головнев Н.Н.

*Красноярский государственный университет*

Аминокислоты (АМК), входящие в состав белков, постоянно используются для синтеза и ресинтеза веществ — гормонов, аминов, алкалоидов, коферментов, пигментов и др. Наименее исследованы реакции с участием серосодержащих аминокислот, таких как цистеин, и метионин. Малая изученность взаимодействий цистеина с ионами металлов в растворе и в твердом состоянии во многом объясняется экспериментальными сложностями, возникающими из-за легкого окисления атома серы тиольной группы лиганда.

Представляет практический интерес исследование комплексообразования аминокислот с токсичными ионами металлов, такими как Pb(II), Cd(II) и Tl(I), а также с ионами благородных металлов - Pt(II) и Pd(II) - в связи с возможным применением комплексов этих металлов в химиотерапии рака.

Настоящая работа посвящена систематическому изучению комплексообразования АМК с ионами металлов, в частности, разработке методик синтеза и анализа комплексов d-элементов Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pt(II), Pd(II) и  $6s^2$ -ионов Bi(III), Pb(II) и Tl(I) с L-метионином, DL-метионином и L-цистеином, а также определению способов координации реализующихся в данных препаратах.

В кристаллическом состоянии получены монофазные вещества, которым приписан следующий состав: Pd(L-Cys)Cl<sub>2</sub>, Pd(L-Met)Cl<sub>2</sub>, Pd(DL-Met)Cl<sub>2</sub>, Pt(DL-Met)Cl<sub>2</sub>, Ni(DL-Met)<sub>2</sub>, Cu(DL-Met)<sub>2</sub>, Zn(DL-Met)<sub>2</sub>, Cd(DL-Met)<sub>2</sub>, Bi(Cys)<sub>3</sub>, Tl(Cys), Pb(L-Met)<sub>2</sub>. Pb(Cys)<sub>2</sub> удалось выделить только в аморфном состоянии.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, в соединениях Bi(III), Pb(II) и Tl(I) с цистеином осуществляется O,S-хелатирование. В препарате Pd(L-Cys)Cl<sub>2</sub> связывание лиганда с металлом происходит через атомы S и N соответствующих тиольной и аминной групп.

В комплексе Pb(II) с метионином установлен O,N-тип координации лиганда. В соединениях Pt(II) и Pd(II) лиганд присоединяется к иону металла через атомы S и N. В препаратах Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в образовании связи лиганда с металлом участвуют атомы O и N карбоксильной и аминной групп.

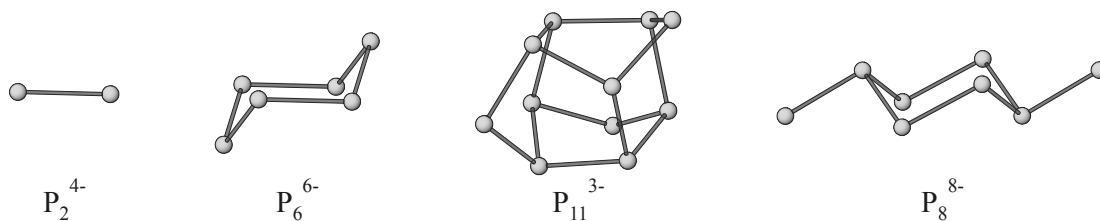
## ФОСФОРНЫЕ АНИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ В НОВЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФИДГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА И РТУТИ

<sup>1</sup>Оленева О.С., <sup>1</sup>Шестимерова Т.А., <sup>1</sup>Оленев А.В., <sup>2</sup>Дикарев Е.В., <sup>1</sup>Шевельков А.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>Химический факультет, Университет Олбани, Олбани, США

Фосфор – один из немногих элементов, способных образовывать разнообразные аллотропные модификации [1], структуры которых уникальны и не похожи друг на друга. Также известно большое количество олиго- и полианионов [2], встречающихся в различных полифосфидах. В настоящей работе мы синтезировали и структурно охарактеризовали пять новых двойных фосфидгалогенидов серебра и ртути, в структурах которых содержатся различные анионные кластеры фосфора. Изоструктурные соединения  $\text{Hg}_7\text{Ag}_2\text{P}_8\text{Br}_6$  и  $\text{Hg}_7\text{Ag}_2\text{P}_8\text{Br}_6$ , а также комплекс  $\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{P}_8\text{Br}_6$  со сходной структурой, содержат два типа кластеров: гантели  $\text{P}_2^{4-}$  и шестичленные кольца в конформации кресла  $\text{P}_6^{6-}$ , которые связаны между собой линейно координированными атомами ртути и серебра в трехмерный каркас.



В двух полиморфных модификациях соединения состава  $\text{Hg}_4\text{Ag}_5\text{P}_8\text{Cl}_5$  обнаружен неизвестный ранее кластер  $\text{P}_8^{8-}$ , представляющий собой шестичленный цикл в конформации кресла с двумя концевыми атомами фосфора в пара-положении; структура двух фаз отличается различным расположением дискретных кластеров  $\text{P}_8^{8-}$  в слоях и распределением атомов ртути и серебра, связывающих фосфорные фрагменты между собой. В соединении  $4\text{Hg}_3(\text{P}_{11})_2 \times 41\text{AgI}$  присутствуют анионные кластеры  $\text{P}_{11}^{3-}$ , ранее известные только в фосфидах щелочных металлов, помимо этого, в структуре наблюдается разупорядочение большинства позиций йода и серебра.

1. A. Pfitzner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 699-700.

2. H.-G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243-273.

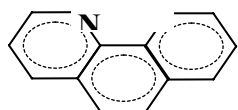
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№04-03-32351).

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ

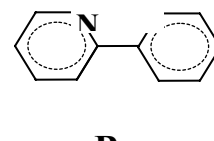
Пекарева И.С., Пунтус Л.Н., Журавлев К.П., Золин В.Ф.

*Институт радиотехники и электроники РАН*

Проблема получения ярко люминесцирующих соединений лантанидов является актуальной в связи с широкими возможностями их применений в квантовой электронике. Представляемая работа посвящена совершенствованию методов синтеза комплексных хлоридов лантанидов с гетероциклическими диимидами и их



характеристике методами люминесцентной спектроскопии. Выбор этих диимидов был обусловлен, с одной стороны, оптимальными



позициями их синглетных и триплетных уровней для эффективной передачи возбуждения с молекулы лиганда на ион лантанида, а с другой стороны - их структурными особенностями, связанными с разными способами упаковки кристаллической решетки.

Полученные комплексные соединения имели состав  $\text{LnCl}_3\text{L}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Ln – Eu или Tb, а L - 1,10-фенантролин (Phen) или 2,2'-дипиридил (Bpy), подтвержденный данными элементного анализа. Использовалась следующая методика приготовления рассматриваемых соединений: к горячему раствору хлорида лантанида в этаноле прибавляли в соответствующем эквимольном соотношении раствор гетероциклического диимида в этаноле.

Смесь выдерживали при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании примерно пять часов. Образующийся осадок промывался хлороформом и этанолом. Также была разработана методика получения безводных комплексных соединений состава  $\text{LnCl}_3\text{L}$ . В последних наблюдается значительное увеличение квантового выхода люминесценции

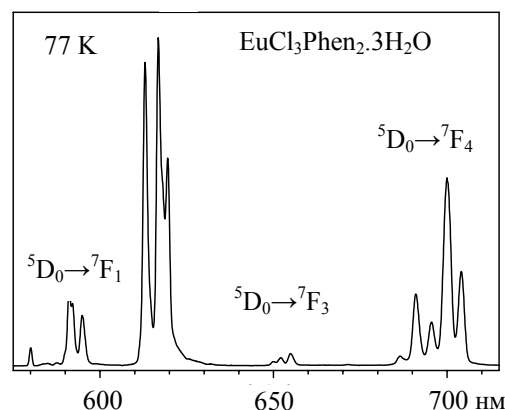


Рис. Спектр люминесценции при  $\lambda_{\text{воз}}=366$  нм

благодаря исключению молекул воды из координационной сферы и понижению симметрии места иона лантанида.

Работа поддерживалась Грантом РФФИ № 04-02-17303.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРОКСОФОСФАТА

### $\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ –АНАЛОГА МИНЕРАЛА ТАНКОИТА

<sup>1</sup>Русаков Д.А., Филаретов А.А., Комиссарова Л.Н.

<sup>1</sup>Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова,

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Многообразие составов и различных структурных форм сложных основных фосфатов обусловлено составляющими катионной части. Одними из наиболее интересных соединений такого типа являются гидроксофосфаты структурной группы минерала танкоита  $\text{LiNa}_2\text{HAl}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ , общая формула  $\text{M}^{\text{I}}_4\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

Гидроксофосфат  $\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  был выделен в мягких гидротермальных условиях ( $p=20$  атм,  $\tau=96$ -144ч.,  $T=160^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=12$ ). В качестве исходной смеси использовали  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  в соотношении  $\text{Ga}^{3+}/\text{Na}^+/\text{PO}_4^{3-}$  1:3:1. Чистоту полученных осадков и фазовый состав устанавливали методом РФА. Элементный состав однофазных образцов контролировался микрозондовым анализом (Na, Ga, P). Количественное содержание натрия определяли спектрофотометрическим методом. В результате синтеза был выделен белый ватоподобный поликристаллический продукт, содержащий прозрачные монокристаллы призматического габитуса, пригодные для структурных исследований. Гидроксофосфат натрия–галлия  $\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  кристаллизуется в структурном типе минерала танкоита (пр.гр.*Pbcm*,  $Z=8$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a=15.406(2)$ ;  $b=14.661(2)$ ;  $c=7.0498(9)$ . Кристаллическая структура нового основного фосфата решена прямыми методами. Финальные факторы достоверности уточнения составили:  $R_1=3.05\%$ ,  $R_w=5.36\%$ .

Основным структурным элементом гидроксофосфата являются бесконечные цепочки  $\{\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2\}^{4-}_\infty$  вдоль направления  $[001]$ . Октаэдры  $\text{GaO}_4(\text{OH})_2$  соединены между собой в *транс*-положении мостиковыми атомами кислорода OH-групп. Дополнительно октаэдры в цепочке объединены через тетраэдры  $\text{PO}_4$ , каждый из которых имеет две общие вершины с двумя октаэдрами. В образующихся пустотах располагаются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , связывая соседние  $\{\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2\}^{4-}_\infty$  цепочки. Характер размещения ионов натрия, а также выявленные в ходе уточнения структуры вакансии в натриевой подрешетке предполагают возможность использования  $\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  в качестве ионного проводника.

## НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ СОСТАВА



Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н.

*Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова,*

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

Сведения о соединениях, в состав которых входит два тетраэдрических аниона, обширны. Однако соединения, в которых сочетаются  $M^I$ - и  $M^{III}$ -катионы, образуют весьма ограниченную группу. Сведения же о соединениях  $M^I_2M^{III}(EO_4)^2(PO_4)$ , (где  $EO_4=MoO_4, SO_4$ , а также тетраэдрический  $S_2O_3$ -анион) относятся к последнему десятилетию. Получены только единичные представители этих групп. Эти соединения имеют структуру слоистого типа.

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые представители этой группы соединений с двумя гетерозарядными анионами – молибдат-фосфаты ( $M_2Ln(MoO_4)(PO_4)$ ,  $M=Na$ ,  $Ln=Gd-Lu, Y$ ;  $M=K$ ,  $Ln=Nd-Lu, Y$ ;  $M=Rb$ ,  $Ln=Nd-Lu$ ) и вольфрамат-фосфаты ( $M_2Ln(WO_4)(PO_4)$   $M=Na, K$   $Ln=Gd-Lu$ ). Установлены условия получения и синтезированы соединения состава  $M_2Ln(Mo(W)O_4)(PO_4)$  методом твердофазного синтеза. Натриевые производные образуются при температуре 600°C. Синтез калиевых и рубидиевых производных осуществляется при более высокой температуре проводить, 750°C.

Все полученные нами соединения состава относятся к одному структурному типу и кристаллизуются в ромбической сингонии. Они имеют слоистый тип структуры. Слои образованы цепочками соединенных по ребру  $EO_8$  полиэдров, которые объединены в слой посредством ребер  $PO_4$  тетраэдров. Тетраэдры  $MoO_4$  двумя вершинами соединяются с двумя соседними полиэдрами  $EO_8$ , а две другие вершины направлены внутрь слоя. Однозарядные катионы располагаются в межслоевом пространстве.

На формирование соединений, относящихся к данному структурному типу сильно влияют размеры анионов, входящих в их состав. Для  $M_2Ln(Mo(W)O_4)(PO_4)$  разница между ионными радиусами центральных атомов тетраэдров  $EO_4$  составляет 0.24-0.25 Å. При уменьшении размера двухзарядного аниона ( сочетание  $(SO_4)(PO_4)$   $\Delta r = 0.05 \text{ Å}$ ) или увеличении размера трехзарядного аниона ( сочетание  $(MoO_4)(VO_4)$   $\Delta r = 0.06 \text{ Å}$ ) образование соединений аналогичного состава не обнаружено. Необходимо отметить, что замещение однозарядного катиона на существенно меньший атом лития также не приводит к получению соединений подобного типа.

## СМАЧИВАНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА РАСПЛАВАМИ

### В СИСТЕМЕ CaO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Сафина М.Н., Сафронова Т.В., Лукин Е.С.

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

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Одним из способов повышения резорбируемости (растворимости) керамики на основе фосфатов кальция является переход к многофазным материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фазы. В качестве резорбируемой фазы достаточно часто используют трикальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а также пирофосфат кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ПФК). Фаза ПФК может быть введена в состав материала в виде фритты в системе CaO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Использование добавок эвтектических составов в системе CaO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при получении материала на основе ГАП может способствовать не только снижению температуры спекания за счет реализации механизма жидкофазного спекания, но и формированию керамического материала, обладающего повышенной биорезорбируемостью. Для протекания спекания по жидкофазному механизму необходимо, чтобы расплав (добавка) смачивал поверхность частиц основной фазы. Цель работы состояла в изучении процесса смачивания поверхности гидроксиапатита расплавами кальцийфосфатных стекол ультра- (CaO до 40 % мольн.) и метафосфатной (CaO – 40 – 60 % мольн.) областей диаграммы CaO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В качестве исходных компонентов использовали CaCO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. После варки и измельчения порошок стекла прессовали в виде таблеток диаметром 8 мм. Далее таблетки из стекла на подложках из ГАП диаметром 14 мм помещали в печь и нагревали до 1000 °С. Изменения, происходящие с образцами стекла, фиксировали через 50 °С, начиная с 500 °С. Степень взаимодействия ГАП и стекла после термообработки оценивали, используя петрографический метод исследования. Наилучшим смачиванием и растеканием по поверхности ГАП обладал эвтектический состав стекла CaO – 37,02 % мольн., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 62,98 % мольн., который оплавлялся в интервале 600 – 650 °С, растекался 750 – 850 °С (угол смачивания при 850 °С составил  $\theta = 15$  град). После охлаждения это стекло кристаллизуется на поверхности ГАП. Данные петрографического анализа подтверждают присутствие в закристаллизованном стекле ПФК, свидетельствует о начале рекристаллизации ГАП и об образовании вторичного ГАП через перекристаллизацию из расплава.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ НА ОСНОВЕ CeO<sub>2</sub>

Серяков С.А.

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

Ранее в литературе упоминалась возможность получения в ходе процессов анодного электроосаждения из фторидных кислородсодержащих расплавов оксидноцериевых фаз, допированных фтором, однако природа образующихся фаз и их свойства практически не изучены.

В настоящей работе установлено влияние условий осаждения на состав и свойства формирующихся осадков диоксида церия. Эксперименты проводились в криолитном расплаве при температуре 980-1000°C с различным соотношением NaF:AlF<sub>3</sub> (криолитового отношения), в качестве источника кислорода в расплав вводился оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в концентрации 2-10%, в качестве источника ионов церия использовался трифторид CeF<sub>3</sub> в концентрации 1-2%. Осаждение велось в гальваностатическом (при плотности тока 0.2-1А/см<sup>2</sup>) и потенциостатическом режиме (при потенциалах 2.4-2.6 В относительно алюминиевого электрода сравнения в том же расплаве) на медных и золотых подложках. Методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала показано, что окисление церия в расплаве протекает параллельно с выделением кислорода на электроде, при этом равновесный потенциал процесса сдвигается в интервале от 2.0 до 2.5 В при уменьшении криолитового отношения от 3.0 до 2.3 (4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% CeF<sub>3</sub>).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов выявил закономерное изменение параметра элементарной ячейки оксида церия (с 5.4106(2) Å до 5.4091(1) Å) при уменьшении криолитового отношения расплава. При увеличении концентрации фторида церия (с 5.4106(2) Å до 5.4104(2) Å). При увеличении концентрации глинозема (с 5.4091(1) Å до 5.4101(1) Å). Твердофазный синтез оксофторида церия CeO<sub>2-x</sub>F<sub>y</sub> при температуре 1450°C по методике описанной в литературе привел к получению соединениям с меньшим параметром 5.4092(2) Å (y = 0.07) и 5.4096(2) Å (y = 0.10), в то же время, можно предположить, что наблюдаемый рост параметра электроосажденного оксида при возрастании криолитового отношения расплава отвечает увеличению степени допирования фтором оксидной фазы.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ПЛЁНОК  $BC_xN_y$  ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МЕТОДОМ LPCVD  
ИЗ АЛКИЛАМИНБОРАНОВ**

Суляева В.С., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Данилович В.С., Максимовский Е.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Плётки карбонитрида бора ( $BC_xN_y$ ) являются перспективными функциональными материалами, т.к. обладают комплексом интересных свойств (диэлектрическими, оптическими, механическими и химическими).

Целью данной работы является исследование зависимости элементного состава плёнок  $BC_xN_y$  от условий синтеза: типа исходного вещества, температуры осаждения, соотношения концентраций исходных веществ в реакционной смеси. Синтез плёнок  $BC_xN_y$  осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD). В качестве исходных веществ использовались летучие элементоорганические соединения, содержащие в молекуле необходимые для синтеза элементы (В, С, N) – триметиламинборан (ТМАБ) и триэтиламинборан (ТЭАБ) в смеси с азотом или аммиаком. Карбонитрид бора был получен в виде плёнок толщиной 200 ÷ 1700 нм на подложках Si(100). В зависимости от условий синтеза показатель преломления плёнок изменялся в пределах 1,6 ÷ 3,2. Для характеристики плёнок карбонитрида бора был применён комплекс современных физико-химических методов исследования: эллипсометрия, ИК-спектроскопия, электронно-дисперсионная спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия. Определено, что основными элементами в синтезированных плёнках являются бор, углерод и азот, а также кислород в качестве примеси ( $\leq 1$  ат.%). Найдено, что для плёнок, полученных из смеси ТЭАБ с азотом с увеличением температуры синтеза от 773 до 973 К концентрации бора, углерода и азота изменяются в интервалах: 45÷51, 38÷43 и 10÷18 ат. %, соответственно. Добавление аммиака в исходную реакционную смесь при постоянной температуре синтеза (973 К) приводит к значительному изменению элементного состава получаемых плёнок. При увеличении парциального давления аммиака (от 0 до  $10^{-2}$  Торр) происходит уменьшение концентраций бора от 48 до 35 ат. % и углерода – от 40 до 13 и увеличение концентрации азота от 13 до 50 ат.%. На основе полученных данных определена зависимость химического состава плёнок  $BC_xN_y$  и относительного содержания в них связей В-С и В-N от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 67.

# ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $BaSm_2S_4$ И $CaGd_2S_4$

Юрлов И.С., Тарасова Ю.С., Рычкова Т.И., Россихина А.А.

*ГОУ ВПО Вятский государственный университет*

Твердые растворы на основе  $BaSm_2S_4$  и  $CaGd_2S_4$  интересны как ионные кристаллы с предполагаемой сульфидионной проводимостью.

Выполненное кондуктометрическое исследование кристаллов  $BaSm_2S_4$  и  $CaGd_2S_4$ , и фаз на их основе позволило определить коэффициенты и энергии активации самодиффузии по уравнению Эйнштейна.

Эффективные коэффициенты диффузии ионов серы в исследуемых ТЭ определялись методом потенциостатической хроноамперометрии при условии, что эффективная глубина диффузии мала по сравнению с длиной исследуемого образца, и были рассчитаны с учетом наклона прямых зависимости плотность тока – время при различных температурах [1].

В соответствии с полученными для обеих систем данными коэффициенты самодиффузии и эффективные коэффициенты диффузии меняются одинаково с увеличением сверхстехиометрического содержания бинарных сульфидов, но отличаются по абсолютной величине, причем коэффициенты самодиффузии превышают коэффициенты эффективной диффузии основного носителя. Такое соотношение, по представлениям [2], возможно в случае сильно разупорядоченной решетки с большой концентрацией вакансий, взаимодействие которых может привести к образованию ассоциатов и уменьшению эффективных коэффициентов диффузии основного носителя.

Симбатное изменение обеих транспортных характеристик ( $\lg \sigma$  и  $\lg \tilde{D}_i$ ) от состава ТР на основе  $BaSm_2S_4$  и  $CaGd_2S_4$  хорошо вписывается в картину систематического исследования фаз на основе  $MeLn_2S_4$ , где Me- Ca, Ba; Ln – Y, Tm, Nd, Pr, Sm, которое позволило считать эти твердые растворы твердыми электролитами с преимущественно сульфиданионным переносом [3].

## Литература

1. Rikkert H. in. E.m.S. Measure in Higttemp Sitems. - 1968.
2. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. - М.: Наука, 1989. -208 с.
3. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г., Мурин И.В.//ЖПХ, 2000,т.73, № 8, с.94-99.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ ОЛОВА ЦИНКОМ С ПОМОЩЬЮ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Телеш Е.С., Воробьева Т.Н.

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск*

Осаждение покрытий методом контактного вытеснения (КВ) привлекает простотой оформления процесса и доступностью, позволяет получать пленки на поверхности сложнопрофилированных деталей, не требует токоподвода. Получению равномерных, плотных покрытий, необходимых для практических нужд, могут препятствовать как особенности механизма КВ (осаждение пленки металла на микрокатодных участках поверхности за счет растворения более активного металла подложки на микроанодных участках), так и побочные процессы, например, растворение металла подложки с выделением водорода.

Целью данной работы являлось исследование влияния таких факторов, как рН и интенсивность перемешивания раствора, наличие ПАВ (полиоксиэтилен (10)-изооктилфениловый эфир) и лигандов (цитрат-ионы) на скорость протекания парциальных процессов осаждения олова и растворения цинка, а также их влияния на структуру осаждающейся пленки олова. В работе использовали методы циклической вольтамперометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

Найдено, что повышение рН раствора от 3,5 до 5,5 уменьшает скорость парциального процесса восстановления олова за счет образования более прочного комплексного соединения, а также приводит к уменьшению доли побочной реакции растворения цинка с выделением водорода. Показано, что ингибирование побочной реакции выделения водорода можно осуществить с помощью введения в раствор Тритона X-100, при этом доля побочной реакции растворения цинка с выделением водорода уменьшается в 2 и более раза. Наличие Тритона X-100 в растворе также сильно замедляет скорость восстановления ионов олова и является фактором, определяющим микроструктуру покрытий, которые становятся более равномерными и малопористыми. Найдено, что в отсутствие ПАВ в растворе скорость восстановления олова лимитирована стадией массопереноса его ионов из объема раствора. Показана возможность получения методом контактного осаждения защитных пленок олова на цинке, замедляющих его коррозию в атмосферных условиях и в кислых средах.

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА(VI)

Борисова Н.В., Титов И.В.

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»*

В настоящей работе исследована деградация оптических свойств Cu, WO<sub>3</sub>, Cu - WO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> - Cu в зависимости от интенсивности, спектрального состава и времени воздействия света. Образцы толщиной 3 - 100 нм наносили на стеклянные подложки на «ВУП-5М» и подвергали воздействию света в течение 1 - 120 мин. В качестве источников света использовали лампы ДРТ - 250 и ДКсШ-1000. Для выделения требуемых длин волн применяли набор светофильтров. Спектры поглощения и отражения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700».

Установлено, что оптические свойства образцов зависят от интенсивности, спектрального состава и времени воздействия света. На рисунке приведены спектры поглощения слоев Cu, WO<sub>3</sub>. В результате анализа кинетических кривых скорости фотолиза определены кинетические параметры процессов.

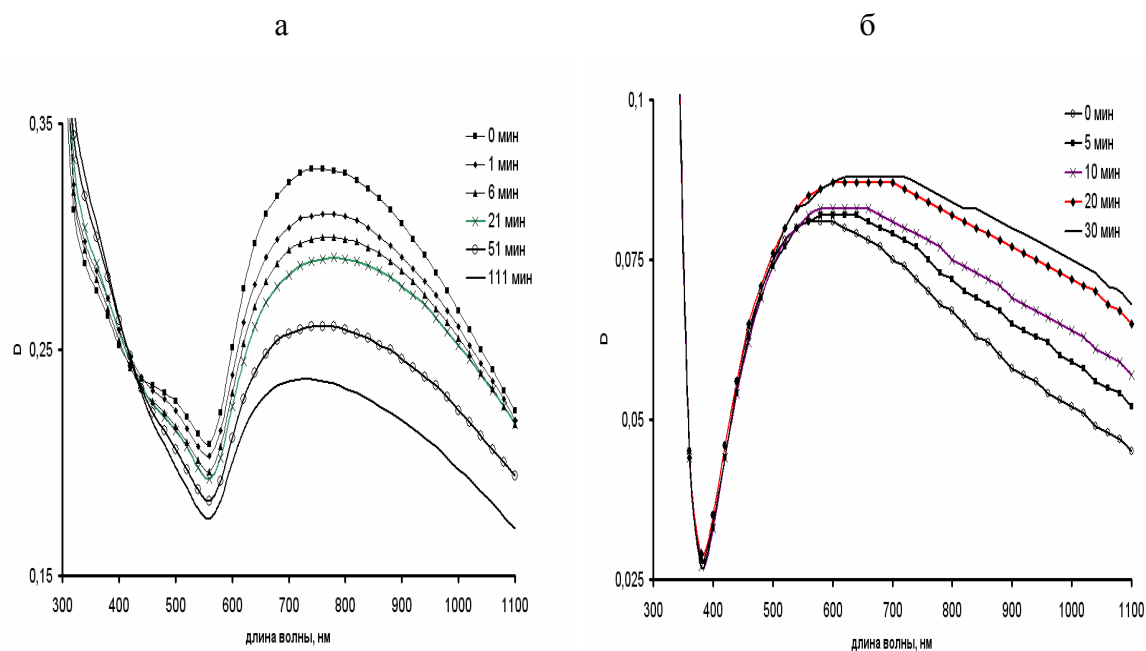


Рис. Спектры поглощения пленок Cu (d = 36 нм) (а), WO<sub>3</sub> (d = 50 нм) (б).

Мы полагаем, что воздействие света стимулирует процесс взаимодействия кислорода с медью (лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов меди через слой оксида к поверхности (константа скорости  $10^{-2} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ )), приводит к формированию центров окраски в WO<sub>3</sub>, стимулирует процессы в системах Cu - WO<sub>3</sub>.

# ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО- И ДИФЕНИЛ- ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-ДИАЗИНОВ

Фарус О.А., Ткачева Т.А., Балашев К.П.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена*

Полифункциональные гетероциклические фенил- и бензо-производные диазины, способные в результате депротонирования фенил- и бензо-заместителей к образованию моно- и полиядерных циклометаллированных комплексов платиновых металлов являются перспективными соединениями для получения молекулярно-организованных систем с направленным фотопереносом заряда и энергии [1].

В настоящей работе приведена методика получения и результаты исследования свойств смешанно-лигандных  $[Pd(C^N)(N^N)]^2$  комплексов  $[(C^N)^-]$  - депротонированные формы 2,3-дифенилпиразина, 2,3-дифенилхиноксалина, дибензо[а,с]феназина), дибензо[f,h]хиноксалина;  $(N^N)$  – этилендиамин, 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, дипиридо[f,h]хиноксалин, дипиридо[а,с]феназин, 6,7-дицианодипиридо[f,h]хиноксалин] в основном и элетронно-возбужденном состоянии.

Состав и строение комплексов охарактеризованы методами  $^1H$  ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и испускания, кинетики затухания люминесценции, циклической вольтамперометрии. Показано, что величина координационно-индуцированных химических сдвигов протонов лигандов в комплексах ( $\delta_{CIS} = \delta_{комплекс} - \delta_{св. лиганд}$ ), отражает как характер изменения электронной плотности лиганда в результате дативного взаимодействия с металлом, так анизотропное взаимодействие, связанное с пространственным расположением лигандов у координационного центра.

Рассмотрена применимость и ограничения модели локализованных молекулярных орбиталей для описания и прогнозирования оптических и электрохимических свойств гетероциклических  $N(C^N)$ ,  $(N^N)$  лигандов и смешанно-лигандных  $[Pd(C^N)(N^N)]^2$  комплексов.

Показано, что кординационно-ненасыщенные циклопалладированные комплексы характеризуются долгоживущим электронно-возбужденным состоянием, и обратимыми одноэлектронными процессами внешнесферного переноса электрона с варьируемыми оптическими и электрохимическими параметрами.

1. Balzani V., Juris A., Venturi M., Compagna S., Serroni S., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМАХ C-Li, ГДЕ C – ГРАФИТ И ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub>

<sup>1</sup>Хасков М.А., <sup>2</sup>Архангельский И.В., <sup>1,2</sup>Авдеев В.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова,

<sup>2</sup>Институт новых углеродных материалов и технологий при МГУ

Углеродные материалы с развитыми пористой структурой и удельной поверхностью широко используются в качестве сорбентов и носителей для катализаторов. В этой связи, изучение подходов для направленного изменения структуры углеродных материалов является важной и актуальной задачей. Одним из потенциально возможных методов «активации» углеродных материалов является использование процессов карбидообразования с литием, гомогенно распределенным по углеродной матрице.

Целью данной работы являлся термобарический синтез интеркалированных соединений графита и фуллерита с литием, исследование их физико-химических свойств и проведение в них процессов карбидообразования при различных условиях термообработки. Для характеристики продуктов использовались методы РФА, ДСК, ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li и <sup>13</sup>C.

Показано, что интеркалирование лития в графит сопровождается неполным переносом заряда от металла и незначительным повышением дефектности исходной графитовой матрицы. Внедрение лития в фуллерит сопровождается обратимой полимеризацией молекул C<sub>60</sub>, с практически полной ионизацией атомов лития. Показано, что карбидообразование в фуллеридах с литием приводит к разрушению каркаса исходного C<sub>60</sub> и к образованию продуктов, отличных от композитов, получаемых в системе графит-литий.

**ОСОБЕННОСТИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ (100)  
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ,  
ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В ЩЕЛОЧНЫХ ТРАВИТЕЛЯХ**

Хижняк Е.А., Усенко А.Е.

*Белорусский государственный университет*

Щелочное анизотропное травление является ключевым этапом при изготовлении различных микро-приборов на основе монокристаллического кремния. По мере уменьшения размеров изделий микро и нано-особенности рельефа травленных плоскостей играют все более важную роль. С практической точки зрения, из-за дефектов, формирующихся на травленной поверхности, ухудшаются свойства изготавливаемых микроприборов, в частности, таких деталей, как мембраны микроэлектромеханических устройств. Следовательно, одной из важных научных и производственных задач является получение предельно гладких поверхностей при сохранении анизотропии растворения. Известно, что водные растворы КОН низких концентраций – одного из наиболее распространенных анизотропных травителей кремния - характеризуются относительно высокой скоростью травления, но низким качеством технологически важной поверхности (100).

Цель данного исследования – изучить особенности травления поверхности (100) монокристаллического кремния в растворах КОН низких концентраций (1 – 4 моль/л), в т. ч. – с модифицирующими добавками  $KMnO_4$  и  $KNO_3$ . Определяли влияние добавок в различных концентрациях на скорость травления и особенности рельефа Si(100). Элементы рельефа изучали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и атомно-силового микроскопа NT-206.

Экспериментальные результаты позволили сделать следующие выводы:

– нанорельеф поверхностей, травленных в модифицированных растворах, содержит существенно меньше дефектов, которые характерны для морфологии поверхностей, травленных в щелочных растворах низких концентраций.

– на основе статистического анализа размеров отдельных элементов рельефа поверхностей, обработанных в изученных растворах, отобран оптимальный по скорости травления и качеству результирующей поверхности состав модифицированного травителя.

Использование нового травителя в технологии изготовления приборов на основе кремния позволит повысить качество микроустройств различного назначения (электронных, механических, химико-аналитических).

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАРМИНА, ГАРМАЛИНА И 2-АМИНО-1 МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

Кадырова З.Ч., Чепульский С.А., Парпиев Н.А.

*Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека, Ташкент*

Карболиновые алкалоиды и производные аминокбензимидазолов являются азотсодержащими гетероциклическими биоактивными лигандами. Синтезирован ряд новых координационных соединений Zn(II), Co(II), Mn(II), Cu(II), Mo(VI), Cr(VI) с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ) и  $\beta$ -карболиновыми алкалоидами (гармин (GRN), гармалин (GLN)), выделенными из семян растения *Peganum Harmala*.

Структура и строение синтезированных соединений установлены на основании данных ИК, ПМР, электронной спектроскопии и дериватографического анализа. В ИКС комплексов отчетливо проявляются широкие характеристические полосы, отнесенные к  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CH})$  в области 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ . В результате координации в спектрах происходит сдвиг характеристических полос  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  при  $\approx 1600$ -1500  $\text{cm}^{-1}$  в длинноволновую область ( $\Delta=3$ -5  $\text{cm}^{-1}$ ). При этом в случае комплексов GRN дублетная полоса в области 1627, 1565  $\text{cm}^{-1}$  расщепляется в триплет, а для координационных соединений GLN три полосы в области 1626, 1566, 1542  $\text{cm}^{-1}$  уширяются и переходят в дублет. В ПМР спектре диамагнитных комплексов Zn(II) и Mo(VI) наиболее сильное слабopольное смещение наблюдается для сигналов протонов метильной группы ( $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N-}$ ), а также изменяются КССВ карболинового кольца.

Таким образом, для координационных соединений карболиновых алкалоидов, как и в случае 2-амино-1-метилбензимидазола, наиболее вероятна локализация координационной связи на атоме азота гетероцикла.

Проведен рентгеноструктурный анализ кристаллической структуры комплекса МАВ и Cu (II). Монокристаллы триклинные: P-1,  $a=7.523(2)$ ,  $b=8.431(2)$ ,  $c=8.913(1)$  Å,  $\alpha=63.05(1)$ ,  $\beta=81.20(1)$ ,  $\gamma=76.84(1)^\circ$ ,  $R=0.027$ . Структура построена из плоскоквдратных анионов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и катионов аминокбензимидазолия. Анализ длин связей и валентных углов свидетельствует, что молекула МАВ находится в аминной таутомерной форме. Сеть межмолекулярных водородных связей связывает ионы аминокбензимидазолия в слои вытянутые вдоль оси у.



# ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ $\text{SmCl}_3$ , $\text{DyCl}_3$ И $\text{HoCl}_3$

Чернова Е.В.

*Ивановский Государственный Университет, Иваново*

В настоящее время прецизионные экспериментальные структурные данные приобретают особую важность для развития квантово-химических методов расчета соединений редкоземельных элементов. До сих пор основным источником структурной информации о молекулах тригалогенидов лантаноидов остается газовая электроно-графия. В данной работе излагаются результаты исследования структуры молекул  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$  с помощью этого метода.

Эксперимент проводился на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [1]. Препараты  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$  (коммерческие, "ХЧ") испарялись из молибденовой ампулы при температуре 1205К, 1160К, и 1148К соответственно. Одновременно со съемкой электронограмм проводилась регистрация масс-спектров пара трихлоридов Sm, Dy и Ho. Масс-спектральные данные показывают, что в насыщенном паре наряду с мономерными формами  $\text{LnCl}_3$  присутствует незначительное количество димерных молекул  $\text{Ln}_2\text{Cl}_6$  (до 2 мол.%). Других летучих примесей в паре обнаружено не было.

МНК-анализ функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проведен с учетом наличия в паре двух молекулярных форм  $\text{LnCl}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{Cl}_6$ .

Полученные структурные параметры основной молекулярной формы соответствуют пирамидальной  $r_g$ -конфигурации:

$$r_g(\text{Sm-Cl})=2.501(5) \text{ \AA}, \angle_g(\text{Sm-Ln-Sm})=116.0(9)^\circ;$$

$$r_g(\text{Dy-Cl})=2.454(5) \text{ \AA}, \angle_g(\text{Dy-Ln-Dy})=116.9(9)^\circ;$$

$$r_g(\text{Ho-Cl})=2.445(5) \text{ \AA}, \angle_g(\text{Ho-Ln-Ho})=116.3(9)^\circ.$$

Изменения  $r_g(\text{Ln-Cl})$  при переходе от Sm к Dy и Ho в ряду трихлоридов соответствуют изменению радиусов трехзарядных ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Плавное уменьшение ионных радиусов  $r(\text{Ln}^{3+})$  при переходе от лантана к лютецию, и такое же изменение  $r_g(\text{Ln-Cl})$  в молекулах трихлоридов, свидетельствует о проявлении лантаноидного сжатия и о слабом влиянии различий в 4f-оболочке атомов и ионов лантаноидов на геометрические характеристики молекул  $\text{LnCl}_3$ .

Эффективная  $r_g$ -конфигурация всех трех молекул является пирамидальной. Причем величина эффективного валентного угла  $\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$  одинакова в пределах экспериментальной погрешности.

Поэтому можно предположить, что, во-первых, различия в электронных конфигурациях 4f-оболочки центрального атома слабо отражаются на геометрическом строении молекул трихлоридов, и, во-вторых, равновесная геометрическая конфигурация всех изученных молекул  $\text{LnCl}_3$  одинакова. Достаточно близкий к  $120^\circ$  эффективный угол  $\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$  при наличии низких деформационных частот колебаний молекулы  $\text{LnCl}_3$  вполне может соответствовать ее плоской равновесной геометрической конфигурации симметрии  $D_{3h}$ .

## Литература

1. Гиричев Г. В., Шлыков С. А., Ревичев Ю. Ф. // Приборы и техника эксперимента, 1986, 4, с. 167.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 02-03-33308).

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору Гиричевой Н.И за помощь в работе.

# СОСТАВ И СТРУКТУРА СЕМЕЙСТВА НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ

## $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , ГДЕ $Ln=La-Lu$

Базаров Б. Г., Чимитова О. Д., Федоров К.Н., Котоманова А.Н.

*Байкальский институт природопользования СО РАН*

Методом РФА и ДТА впервые проведено комплексное исследование фазообразования в системах  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , где  $Ln=La-Lu$ .

Ограничивающие элементы системы исследованы нами и подтверждены данные [1-3] об образовании двойных молибдатов  $Rb_8Hf(MoO_4)_6$ ,  $Rb_2Hf(MoO_4)_3$ ,  $Rb_5Ln(MoO_4)_4$ ,  $RbLn(MoO_4)_2$  и ряда изоформульных рядов соединений составов  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  ( $Ln=La-Tb$ ),  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  ( $Ln=Sm-Ho$ ),  $Ln_2Hf(MoO_4)_5$  ( $Ln=Tb-Lu$ ).

Фазообразование в тройных системах изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (450-600°C). Выявленные квазибинарные разрезы исследованы через 5-10 мол. %. Отжиг образцов проводили при температурах 350-600°C в течение 50-120 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически (дифрактометр “Advance D8” фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

Было установлено образование тройных молибдатов общей формулы  $Rb_5LnHf(MoO_4)_6$  (состав 5:1:2) в системах с редкоземельными элементами Pr, Nd, Sm-Lu. В системе  $Rb_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  тройные молибдаты в условиях нашего эксперимента не образуются.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве  $Rb_2Mo_2O_7$  выращены монокристаллы нового тройного молибдата рубидия-эрбия-гафния состава 5:1:2 и установлено его строение ( $a=b=10.7511\text{\AA}$ ,  $c=38.6543\text{\AA}$ ,  $Z=6$ , пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-32714).

### Литература:

1. Золотова Е.С., Миронов К.Е. //Журн.неорган.хим. – 1989. -34, № 1. – С.195-198.
2. Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. //Журн. неорган. химии. 1980. - 25. №.7. С.1844-1850.
3. Бадмаева Е.Ю., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Солодовников С.Ф., Базарова Ж.Г. // Вестник Бурятского университета. Сер.1: Химия. Вып.1. 2004. С.21.
4. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. // Журн.неорган.химии. – в печати.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Чумак В.В., Титов Ю.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я., Слободяник Н.С., Яшук В.П.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Повышенный интерес к соединениям типа  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) обусловлен их разнообразными физическими (пьезо-, сегнетоэлектрическими, электретными, магнитными, оптическими, каталитическими) свойствами. Одним из основных факторов, оказывающих влияние на их свойства является строение их СПС.

В данной работе методом порошковой рентгеновской дифракции проведено определение кристаллической структуры  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), образцы которых были синтезированы путем термообработки (1620 К,  $\tau = 2$  часа) совместноосажденных гидроксокарбонатов.

Индексирование дифракционных спектров  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и результаты теста на ГВГ показали принадлежность кристаллической структуры  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  к пр. гр.  $\text{Pmnn}$ , а структур  $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  и  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  к пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ . Периоды элементарных ячеек составляют для  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ :  $a = 3,918(2)\text{\AA}$ ,  $b = 31,33(1)\text{\AA}$ ,  $c = 5,534(2)\text{\AA}$ ;  $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ :  $a = 7,741(1)\text{\AA}$ ,  $b = 31,523(4)\text{\AA}$ ,  $c = 5,4861(7)\text{\AA}$ ,  $\angle\gamma = 97,073(6)$ ;  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ :  $a = 7,674(3)\text{\AA}$ ,  $b = 31,42(1)\text{\AA}$ ,  $c = 5,442(2)\text{\AA}$ ,  $\angle\gamma = 96,96(2)$ . Окончательные значения факторов недоверности  $R_w$  для  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) составляют 0,080; 0,073; 0,078 соответственно. СПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) образована двумерными, бесконечными в двух направлениях пятислойными перовскитоподобными блоками которые соединены вершинами деформированных октаэдров  $(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_6$ . Блоки смещены один относительно другого вдоль оси  $X$  на половину ребра перовскитового куба и последовательно чередуются вдоль оси  $Y$ . Соединение соседних перовскитоподобных блоков происходит при помощи смещенных к краю блока атомов  $\text{Ln}$  посредством связей  $-\text{O} - \text{Ln} - \text{O} -$ .

Характерной особенностью пятислойной СПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  есть упорядоченное размещение ионов железа в середине перовскитоподобных блоков, причем октаэдрические позиции в центре блока заселены исключительно атомами железа. Поскольку разница размеров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  составляет лишь 7%, а разница их зарядов минимальна, можно утверждать, что основной причиной высокоупорядоченного характера распределения  $\text{Fe}^{3+}$  в исследованных пятислойных СПС есть различия электронного строения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .

# **Отделение "Неорганическая химия"**

## **Подсекция – студенты**

### **Состав жюри:**

<b>Кузьмина Н.П.</b>	вед.науч.сотр., профессор, д.х.н. – председатель
<b>Винокуров А.А.</b>	аспирант – секретарь
<b>Бердоносков П.С.</b>	науч. сотр., к.х.н.
<b>Добрынина Н.А.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Казин П.Е.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Спиридонов Ф.М.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Тамм М.Е.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Хасанова Н.Р.</b>	науч. сотр., к.х.н.

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА СО СМЕШАННЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Абрамов П.А.

*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук*

В отличие от хорошо изученных халькогенидных кластеров, оксохалькогенидные кластеры изучены слабо из-за отсутствия селективных методов их синтеза. Для семейства трехъядерных оксохалькогенидных кластеров молибдена  $\text{Mo}_3\text{Q}_{4-x}\text{O}_x^{4+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) известные методы синтеза дают трудноразделимую смесь всех форм с  $x = 0 - 4$  [1].

Мы использовали два подхода для их синтеза: первый заключается в достраивании известного кластерного фрагмента  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$  по схеме:  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+} + \text{Mo} = \text{Mo}_3\text{S}_2\text{O}_2^{4+}$ . Второй основан на сборке кластерного ядра в растворе вокруг некоторого активного центра, генерируемого *in situ*, например, халькогенид-иона или его протонированных форм.

Продукт реакции  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с металлическим молибденом (гидротермальный синтез) был выделен с помощью ионообменной хроматографии и идентифицирован по характерным спектрам поглощения как аквакомплекс  $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Были получены и структурно охарактеризованы его производные с кукурбит[6]урилом и ацетилацетоном. С карбонилем хрома также получается  $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ .  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с карбонилем рения при  $160^\circ\text{C}$  селективно дает кластер  $[\text{Mo}_3\text{O}_3\text{S}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Для введения в кластерное ядро атомов халькогена был использован метод генерации  $\text{H}_2\text{Se}$  *in situ*, основанный на том что реакция  $\text{ZnSe}$  с разбавленной  $\text{HCl}$  идет с заметной скоростью только при нагревании. Реакция  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  с  $\text{ZnSe}$  при  $130^\circ\text{C}$  в 4М  $\text{HCl}$  приводит к селективному образованию  $[\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с высоким выходом.

Атом селена аналогично бл введен в кластерное ядро  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ . Взаимодействие  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  с  $\text{ZnSe}$  в среде 4М  $\text{HCl}$  ( $140^\circ\text{C}$ ) дает, в зависимости от соотношения реагентов, моно- и дизамещенные кластеры  $[\text{Mo}_6\text{SeCl}_7\text{Cl}_6]^{3-}$  и  $[\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{Cl}_6\text{Cl}_6]^{4-}$ , которые выделены в виде пиридиниевых солей и охарактеризованы с помощью Рста, данными элементного анализа, ПМР и  $^{77}\text{Se}$  ЯМР, масс-спектрометрии, ЭСП, ИК и КР спектроскопии.

1. Manuel Martinez, Bee-Lean Ooi, and A. Geoffrey Sykes *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4615-4619.

## НОВЫЕ КЛАТРАТЫ В СИСТЕМЕ Ge-Te-I: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Абрамчук Н.С., Ковнир К.А., Заикина Ю.В., Шевельков А.В.

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

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе клатрата-I с общей формулой  $G_2^I G_6^{II}[E_{46}]$ , могут рассматриваться как перспективные термоэлектрические материалы, поскольку обладают одновременно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Их кристаллическая структура состоит из ковалентно связанного каркаса «хозяина», состав которого влияет на электропроводность вещества, и атомов «гостя», эффективно рассеивающих тепловые фононы.

В данной работе проведен синтез и исследование фаз такого типа в системе Ge-Te-I. При прогнозировании составов мы учитывали, что соединения должны удовлетворять формализму Цинтля; атомы германия и теллура должны образовывать каркас «хозяина», а ионы I - выступать в качестве «гостя»; в подрешётках как «хозяина», так и «гостя» возможно образование вакансий. Для синтеза использовались стехиометрические смеси  $TeI_4$ , Ge и Te. Реагенты отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах, очистку полученных фаз проводили методом химических транспортных реакций, используя в качестве транспортного агента  $TeI_4$ . Температуру синтеза и градиентного отжига изменяли в пределах 390 - 615°C, величина разности температур транспортной реакции составляла 25K. В результате получено несколько новых фаз с кубической структурой, параметр элементарной ячейки которых изменяется в диапазоне от 10.787(1) до 10.815(1) Å. Для соединения  $Ge_{40.0}Te_{5.3}I_8$  определена кристаллическая структура. Установлено, что данная фаза кристаллизуется в кубической пространственной группе Pm-3n с параметром элементарной ячейки 10.815(1) Å,  $Z = 1$  ( $R = 0,031$ ). Данные электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения показали, что в структуре присутствуют области упорядочения германия и теллура в позициях 4e пространственной группы P23. Из результатов магнитных и электрических измерений следует, что  $Ge_{40.0}Te_{5.3}I_8$  является диамагнетиком и полупроводником с шириной запрещённой зоны 0.8 эВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-03-32183а и 05-03-08186офи).

## СВОЙСТВА ПОРОШКА Са-ДЕФИЦИТНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Авраменко О.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Гидроксиапатит (ГАП) является минеральной составляющей кости млекопитающих. По этой причине в последнее время для создания костных имплантатов интенсивно разрабатываются материалы на основе синтетического ГАП. Особенностью гидроксиапатита является склонность к нестехиометрии состава. Керамика на основе фосфатов кальция, в том числе гидроксиапатита (ГАП), находит все большее применение в качестве материалов для костных имплантатов. Мокрые способы синтеза в большей степени подходят для подготовки порошков, пригодных для получения керамики с однородной поликристаллической микроструктурой.

Цель работы заключалась в исследовании влияния параметров синтеза Са-дефицитного ГАП, а именно соотношения Са/Р на свойства порошка.

Синтез ГАП проводили при pH=7 и T=60°C по реакции (1) с соотношением Са/Р=1.48, 1.61, 1.67, т.е. для x = 1.1, 0.36, 0:



(1)

Порошки дезагрегировали в ацетоне или спирте, измеряли насыпную плотность и плотность прессовок (давление прессования 50МПа). Порошки были также охарактеризованы с помощью РФА, РЭМ, ДТА, дилатометрических измерений.

Таблица 1. Условия синтеза и характеристика порошков.

Условия синтеза				Потеря массы при 400°C, %	Насыпная плотность порошков, г/см <sup>3</sup>	Плотность прессовки, % (P=50 МПа)
c(Ca <sup>2+</sup> ), М	c(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), М	Соотношение Са/Р	pH			
0.5М	0.3М	1,67	7	5.73	0.42	40
0.5М	0.3М	1,61	7	7.68	0.51	43
0.5М	0.3М	1,48	7	8.29	0.31	39

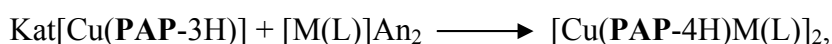
По данным РФА во всех синтезированных порошках присутствовала фаза ГАП и фаза NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. По данным электронной микроскопии размер частиц не превышал 100 нм. Порошок является полидисперсным, размер агрегатов не превышает 10 мкм, средний размер агрегатов составлял 3 мкм. Данные термического анализа указывают на протекание ряда процессов, вызывающих потерю массы: испарение воды, разложение нитрата аммония, выделение воды из Са-дефицитного гидроксиапатита и возможно выделение СО<sub>2</sub>. Данные непрерывной усадки свидетельствуют о начале процесса уплотнения в интервале 700- 800 °С.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ОЛИГОЯДЕРНЫХ ОКСИМСОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)

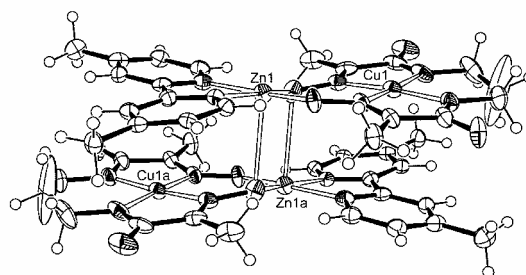
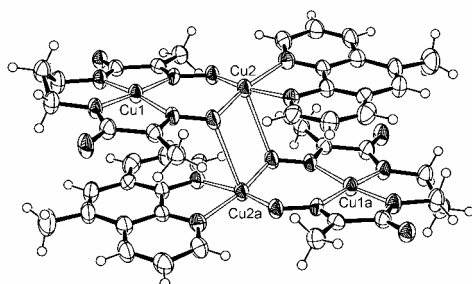
Азарх М.П., Кандерал О.М., Фрицкий И.О.

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко*

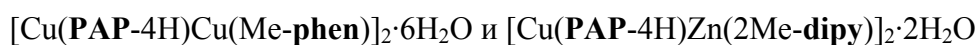
В качестве синтетических моделей таких металлопротеинов, как тирозиназа, Cu,Zn-супероксид дисмутаза, аскорбат-оксидаза [1], получены тетраядерные координационные соединения на основе тетрадентатного открытоцепочечного оксим- и амидсодержащего лиганда N,N'-бис(2-оксиминопропионил)-1,3-диаминопропана (PAP). Соединения, общей формулой [Cu(PAP-4H)ML]<sub>2</sub>, синтезированы по схеме:



где M = Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; L = en, 1,3-pn, dipy, phen, а также метил-, диметил-, тетраметил- и нитро-производные; Kat = PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, An = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Синтезированные комплексы охарактеризованы методами ИК-, ЭПР-, УФ-спектроскопии, ESI масс-спектрометрии. Строение веществ доказано методом рентгеноструктурного анализа.



Молекулярное строение комплексов



В синтезированных координационных соединениях реализуется сильное антиферромагнитное взаимодействие [1] между парамагнитными ионами. Методом циклической вольтамперометрии была показана эффективная стабилизация трехвалентной меди в полиядерных комплексах. Изучена корреляция магнитных и окислительно-восстановительных свойств полученных олигоядерных гомо- и гетерометаллических комплексов с параметрами их молекулярной структуры.

1. Edward I. Solomon, Uma M. Sundaram, Timothy E. Machonkin. Multicopper Oxidases and Oxygenases // *Chem. Rev.*, 1996, **96**, p. 2563-2605.



# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТРЕХОСМИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ С МОСТИКОВЫМИ С-О

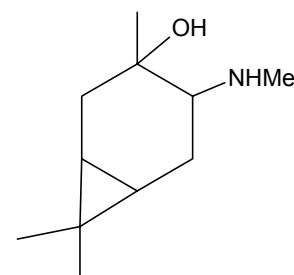
ЛИГАНДАМИ Афонин М.Ю.

*Новосибирский Государственный Университет,*

*Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева*

В основу настоящей работы была положена идея получения новых высоко реакционноспособных оптически активных кластерных комплексов, на основе осмия, которые можно было бы использовать в качестве исходного кластера в асимметрическом синтезе и катализе. На основании уже известных реакций катализируемых кластерами было предположено, что основной стадией катализа является образование свободного координационного места; для этого более выгодными являются мостиковые лиганды способные к разрыву одной связи с кластером с сохранением другой связи.

Для синтеза использовали объемный оптически активный терпеноид содержащий amino- и спиртовую группы. В отличие от простых аминов, для которых характерна атака по углероду карбонильной группы и образование кластера с карбоамильным лигандом типа  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu, \eta^2(\kappa\text{O}, \kappa\text{C})\text{-O}=\text{C-NHR}\}$ , более выгодной оказалась координация лиганда через мостиковый кислород с дополнительной терминальной координацией атомом азота. В результате получено четыре соединения, в двух из которых лиганд не претерпевает изменений, только по-разному координируется относительно металлокомплекса; в двух других происходит изменение азотного окружения – в одном метильная группа замещается на атом водорода, в другом образуется кратная связь между азотом и циклом лиганда.



Исследована перегруппировка N-аллилацетоамида по известному механизму [1], а в качестве катализатора вместо кластера с карбоамильным лигандом использован кластер  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu, \eta^2(\kappa\text{O}, \kappa\text{C})\text{-O}=\text{C-Ph}\}$  с бензоальдегидным лигандом. Данный кластер оказался способен катализировать миграцию двойной связи в N-аллилацетоамиде. Попытка осуществить перегруппировку незамещенного аллиламина с тем же кластером приводит к разрыву связи N-C и координации аллильного фрагмента по атому осмия, а также образуется полимерный продукт, состав которого пока не установлен.

1. V.A. Maksakov, V.A. Ershova, V.P. Kirin, and A.V. Golovin, *J. Organomet. Chem.*, 532 (1997) 11.

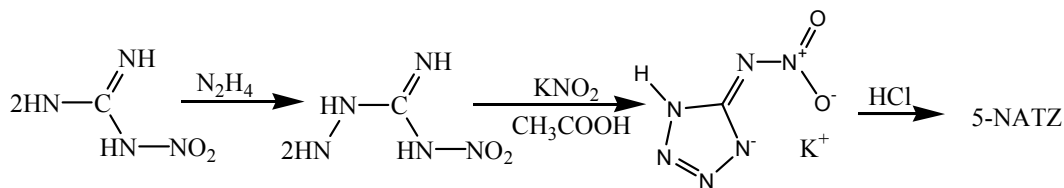
# СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 5-НИТРОАМИНОТЕТРАЗОЛОМ

Белоусов Ю.А., Семёнов С.Н., Дроздов А.А., Троянов С.И.

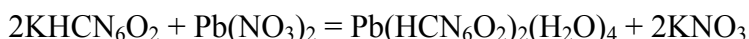
МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Интерес к высокоэнергетическим веществам является постоянным. Одним из наиболее активно развивающихся направлений, является синтез производных тетразола. Исследуются комплексы 5,5 – азотетразола, соли кислот окислителей с диаминотетразолом, органические соли нитротетразола. Одним из наиболее интересных производных тетразола является 5 – нитроаминотетразол (5-НАТЗ). Это соединение помимо высоких энергетических характеристик (теплота разложения 3520 кДж/кг) обладает интересной координационной химией. Из его производных достаточно хорошо изучены только соли щелочных металлов и аммония. Изучению комплексов с 5-НАТЗ с переходными металлами посвящена данная работа.

Синтез 5-НАТЗ проводили по схеме представленной на рисунке.



В качестве исходного вещества для синтеза комплексов использовалась калиевая соль. Синтез комплексов проводили по следующим схемам:



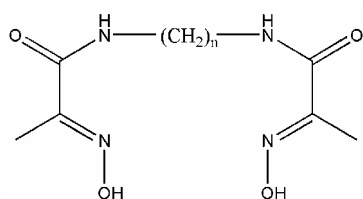
Гидратный состав полученных комплексов был рассчитан по данным анализа на содержание металла. Все комплексы охарактеризованы ИК спектроскопией. Общее отличие спектров переходных металлов от солей щелочных металлов в смещении полос в область больших энергий. Для свинцовой соли были получены монокристаллы и определена кристаллическая структура. Комплекс имеет полимерное строение, образован цепями  $(\text{PbO}_2)_n$  и анионами 5-НАТЗ. Координационное число свинца равно 10. Молекулы 5-НАТЗ скоординированы через два атома кислорода. В кристалле цепи  $(\text{PbO}_2)_n$  уложены в слои и получается чередование плоскостей состоящих только из свинца и кислорода и плоскостей состоящих из лигандов. С такой точки зрения кристалл имеет композитное строение. Для всех комплексов были определены температуры разложения.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С НОВЫМИ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ОКСИМНО-АМИДНОГО ТИПА

Бувайло А.И., Фрицкий И.О.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Данная работа посвящена синтезу и исследованию координационных соединений меди(II) с тремя новыми полидентатными лигандами оксимно-амидного типа: N,N'-бис(2-оксиминопропионил)-1,5-диаминопентаном (**РАРТ**), N,N'-бис(2-оксиминопропионил)-1,6-диаминогексаном (**РАН**) и N,N'-бис(2-оксиминопропионил)-1,7-диаминогептаном (**РАНР**).

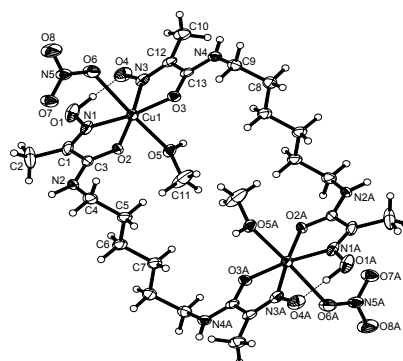


n = 5 (**РАРТ**), n = 6 (**РАН**),  
n = 7 (**РАНР**)

Идентичность лигандов подтверждена методами элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии. Комплексообразование лигандов в водно-метанольных растворах изучено методами рН-потенциометрии, ЭПР и ESI масс-спектрометрии. Рассчитаны константы образования комплексов, исследовано распределение комплексных частиц в зависимости от рН раствора. Идентичность синтезированных координационных соединений была подтверждена методами элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

**РАН** и **РАНР** имеют тенденцию к образованию биядерных металломакроциклических структур, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Во всех полученных соединениях реализуется бис-бидентатный способ координации лигандов через оксимный атом азота и амидный атом кислорода с образованием 5-членных хелатных циклов (рис.1).

Идентичность синтезированных координационных соединений была подтверждена методами элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.



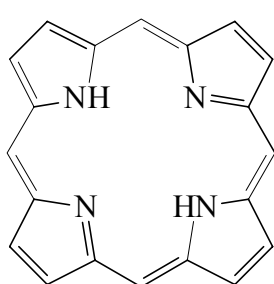
# ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ *d*-МЕТАЛЛОВ С ЦИКЛО-БИС-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ

<sup>1</sup>Румянцев Е.В., <sup>1</sup>Вялов И.И., <sup>2</sup>Антина Е.В.

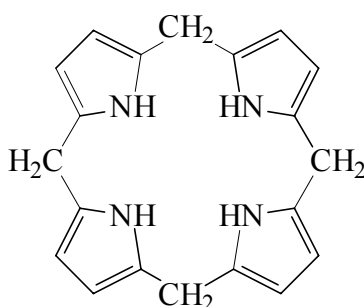
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН

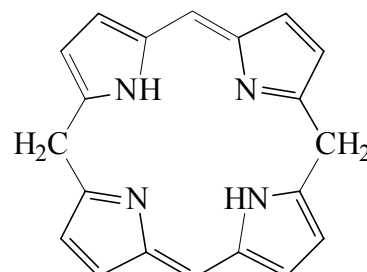
Несмотря на интенсивное развитие химии синтетических полиазамакроциклических комплексов металлов, до сих пор в литературе отсутствуют данные о координационных свойствах циклических аналогов порфиринов (*a*) – порфириногенов (*б*) и замкнутых в цикл бис-дипирролилметенов (*в*):



*a*



*б*



*в*

В отличие от структурно-жестких порфиринов, в молекулах соединений *б* и *в* снимается ограничение строго плоскостного расположения гетероатомов координационного центра (N<sub>4</sub>) лиганда. Это открывает новые возможности для сравнительного исследования закономерностей изменения физико-химических свойств при переходе от линейных олигопирролов к аналогичным структурам, замкнутым в цикл, и, к собственно, порфиринам. Важным аспектом является изучение взаимодействия различных по природе химических агентов (молекулы растворителей, катионы металлов и др.) с конформационно-подвижными макроциклами типа соединения *б* с целью поиска путей регулирования их структурных характеристик, что уже находит применение в наноэлектронных устройствах, мультисенсорах и др.

В докладе обсуждаются результаты спектрального исследования процессов комплексообразования алкилзамещенного тетраазамакроцикла *б* по отношению к катионам *d*-металлов (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>). Анализируются электронные спектры поглощения металлокомплексов и термодинамические характеристики их образования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-96341).

# ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ В ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Гусев И.М., Степакова Л.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

В сообщении обсуждаются результаты исследования растворимости в системах  $\text{CuX}_n - \text{MX} - \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ;  $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ). Как известно, влияние второго компонента может проявляться через изменение градиентов концентраций солевых компонентов; протяженности ветвей кристаллизации хлоридов меди; тип кристаллизующихся твердофазных соединений. Именно эти аспекты и были проанализированы в работе.

Полученные данные показывают, что варьирование щелочного катиона в растворах моногалогенидов меди приводит только к небольшим количественным изменениям форм изотерм растворимости: изменению интенсивности высаливания  $\text{CuX}$  (оно усиливается с возрастанием деструктурирующего действия катиона  $\text{M}^+$  на структуру воды:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ), протяженности ветви кристаллизации галогенида меди (она меняется антибатно константам ассоциации  $\text{MX}$  – минимальна в системах, содержащих соли цезия, максимальна – для солей лития). Все твердофазные галогенocupраты(I) относятся к одному и тому же типу комплексных солей. Вместе с тем, в растворах дигалогенидов меди варьирование щелочного катиона приводит к резким качественным изменениям изотерм растворимости: переходу от высаливания  $\text{CuX}_2$  (в присутствии  $\text{Li}^+, \text{Na}^+$ ) к высаливанию ( $\text{K}^+, \text{Cs}^+$ ), к формированию, в зависимости от внешнесферного катиона, трех разных типов комплексных солей: продуктов сопряжения кристаллогидратов ( $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (1); внутрисферной координации анионов ( $\text{KCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCuBr}_3$ ) (2); внутрисферной координации ионной пары  $\text{M}^+\text{X}^-$  ( $\text{CsCuCl}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{CsCuBr}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ ) (3). Данные колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа подтверждают данный вывод.

Таким образом, различная устойчивость галогенидных комплексов меди(I) и (II) приводит к разной степени проявления химической индивидуальности щелочных катионов на форме изотерм растворимости: более сильное комплексообразование в системах с медью(I) приводит к нивелированию, а более слабое в случае меди(II) – к дифференцированию этого эффекта.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ГАЛЛИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТелЛУРИДА СВИНЦА

Дедюлин С.Н.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах*

Твердый раствор  $Pb_{1-x}Ga_xTe$  - узкозонный полупроводник, обладающий рядом специфических свойств. Интерес к нему не ослабевает, так как до настоящего времени не ясна природа возникновения этих свойств в узком интервале концентраций легирующей примеси. Понимание фундаментальных аспектов поведения примеси позволит управлять свойствами данного твердого раствора. Целью настоящей работы является исследование влияния галлия на механические и электрофизические свойства теллурида свинца с разным отклонением от стехиометрии при различных температурах отжига образцов.

Образцы  $Pb_{1-x}Ga_xTe$  для исследования готовились сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах из бинарных соединений стехиометрического состава и отжигались при 808, 875, 885, 1020 К в течение 1180, 360, 810, 260 ч соответственно. После исследования часть образцов повторно отжигалась в присутствии шихты состава  $Pb_{0,479}Te_{0,521}$  или  $Pb_{0,525}Te_{0,475}$  для изменения величины отклонения от стехиометрии и затем снова исследовалась.

Было установлено немонотонное изменение термоЭДС, микротвердости, параметра решетки твердого раствора с изменением концентрации галлия, причем характер соответствующих зависимостей воспроизводится от серии к серии и при различных температурах отжига.

Аномалии на кривых микротвердость – состав оказываются невосприимчивыми к отклонению от стехиометрии, в то время как аномалии на кривых термоЭДС – состав исчезают при отжиге в избытке теллура или свинца, и в целом, термоЭДС в образцах с максимальным отклонением от стехиометрии как в сторону свинца, так и в сторону теллура ведет себя в соответствии с литературными данными.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Дирин Д.Н., Васильев Р.Б.

*МГУ им.М.В. Ломоносова*

Полупроводниковые квантовые точки (нанокристаллы) типа ядро-оболочка являются интенсивными ИК-люминофорами. Это свойство делает их перспективным материалом для создания биологических меток, а также новых оптоэлектронных приборов: лазеров, светодиодов, фотоэлементов и т.д. Актуальной задачей при этом является контроль эффективной ширины запрещенной зоны через варьирование формы и размеров наночастицы.

Для этого в данной работе была разработана квантовомеханическая модель зонной структуры сферических квантовых точек типа ядро/оболочка CdTe/CdSe. Также были учтены кулоновские эффекты различной природы, которые могут значительно влиять на эффективную ширину запрещенной зоны. Показано, что в данной системе возможно два различных режима локализации носителей заряда: электрон и дырка преимущественно локализованы в ядре (тип I КТ), электрон и дырка пространственно разделены (тип II КТ). При этом, при достаточной толщине оболочки энергия перехода  $1S_e \rightarrow 1S_h$  для исследуемой гетероструктуры может быть меньше таковой для объемных полупроводников CdSe и CdTe, что невозможно в более простых однокомпонентных квантовых точках.

В работе были синтезированы серии образцов КТ с одинаковыми ядрами и различными толщинами оболочек. Синтез проводился методом термолиза в органическом неполярном растворителе в двух различных режимах. Условия для каждого из них подобраны на основе классической теории зародышеобразования.

Исследование оптических свойств полученных образцов показало, что при постепенном наращивании оболочки CdSe интенсивность экситонного поглощения падает. После достижения некоторого критического значения толщины слоя CdSe экситонный пик уступает место бесструктурному хвосту поглощения. При этом люминесценция, отвечающая энергии рекомбинации электрон-дырочной пары, сохраняется и ее максимум переходит в ИК-диапазон, достигая области 820 нм, что больше, чем длина волны люминесценции объемного CdTe. Данные результаты хорошо согласуются с предложенной моделью. По ее результатам были оценены размеры полученных частиц.

# РОЛЬ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ SnO<sub>2</sub> ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Жукова А.А., Коваленко В.В.

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

В настоящее время перспективы создания простых и широко доступных газовых датчиков в первую очередь связаны с использованием полупроводниковых сенсоров резистивного типа, одних из самых чувствительных и дешевых. Наиболее широко используются сенсоры на основе SnO<sub>2</sub>, селективностью которого можно управлять путем введения модифицирующих добавок, выбор которых до сих пор осуществляется экспериментально: методом проб и ошибок. Создание модели, связывающей химическую природу детектируемого газа и легирующей добавки с сенсорной чувствительностью, существенно упростит поиск селективного материала. В данной работе установлена взаимосвязь между кислотными свойствами поверхности модифицированного SnO<sub>2</sub> и его сенсорной чувствительностью по отношению к газам с разными основными свойствами.

В работе исследовали системы SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с контролируемыми при синтезе размером кристаллитов 3-50 нм и площадью удельной поверхности 3-130 м<sup>2</sup>/г. Кислотные свойства поверхности образцов определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>). Сенсорные свойства исследовали по отношению к NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> в сухом воздухе.

Согласно данным ТПД-NH<sub>3</sub> оксиды MoO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нанокompозитах SnO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> играют роль кислотной и основной модифицирующей добавки соответственно. Величина сенсорного отклика SnO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> на газы, взаимодействующие с поверхностью нанокompозитов по кислотно-основному механизму, коррелирует с концентрацией кислотных адсорбционных центров на их поверхности. Введение добавки оксида молибдена в SnO<sub>2</sub> приводит к увеличению его сенсорной чувствительности по отношению к аммиаку.



# ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ РАЗЛОЖЕНИЕМ В ЖИДКОМ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MW-ИЗЛУЧЕНИЯ

Ишмаев Н.М., Усанов Н.Н.

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

К перспективным материалам, на основе которых могут быть созданы катализаторы окисления нового поколения, относятся твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

В данной работе был применен новый подход к синтезу катализаторов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , состоящий в разложении растворов нитратов церия и цирконила в жидком  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с использованием микроволнового излучения. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ТГА, ЛРСА, СМ. Каталитическая активность образцов определялась в установке проточного типа в реакции окисления СО.

В синтезе варьировалось соотношение активных компонентов, содержание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в ряде случаев добавлялась лимонная кислота. Пропитка проводилась солями меди по стандартной методике.

На всех рентгенограммах наблюдались широкие линии, свидетельствующие о высокой дисперсности полученных образцов, что согласуется с данными ЛРСА. Отжиг при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  приводил к повышению интенсивностей линий. Индицирование и уточнение параметров методом МНК показало присутствие твердых растворов: тетрагонального, обогащенного  $\text{ZrO}_2$ , и кубического (или тетрагонального) на основе  $\text{CeO}_2$ . Состав твердых растворов был определен с помощью градуировочного графика, выражающего зависимость объема ячейки твердого раствора  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  от содержания  $\text{CeO}_2$ .

Образцы, полученные с использованием лимонной кислоты, являются, в отличие от остальных, однофазными. Предположительно, лимонная кислота образует прочные хелатные комплексы одновременно с обоими катионами Ce и Zr, способствуя гомогенизации смеси на всех стадиях разложения. Кроме того,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  выполняет роль не только акцептора mw-излучения, но и окислителя цитрат-иона, в результате чего процесс идет в режиме горения.

Наибольшую активность ( $T_{50\%}\text{ CO } 99,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) показал образец, полученный разложением растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  в избытке  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с последующим вымыванием  $\text{CuO}$  азотной кислотой. РФА образца не показал присутствия фазы  $\text{CuO}$ . Возможно, часть  $\text{CuO}$  входит в состав рассматриваемой системы в форме оксидных кластеров (расстояние  $\text{Cu-O-Cu} < 5\text{ \AA}$ ), которые проявляют высокую активность в окислительном катализе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-32734а.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КУПРАТОВ МЕТОДОМ РФЭС

Калужских М.С., Саввин С.Н., Мазо Г.Н., Алов Н.В.

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

В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной (электронной и ионной) проводимостью, поскольку они перспективны для использования в качестве катодов высокотемпературных топливных элементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислорода различного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран с селективной проницаемостью по кислороду.

В сложных оксидах с перовскитной структурой кислород-ионная проводимость обусловлена присутствием вакансий в анионной подрешетке, количество которых можно направленно изменять, варьируя концентрацию допирующего агента в катионной подрешетке, а также парциальное давление кислорода и температуру. Известно, что структура купратов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  является также анион-дефицитной (структура типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , в которой перовскитные слои чередуются со слоями типа NaCl). И поэтому исследование состава поверхностных слоев сложных купратов является весьма актуальной задачей, для решения можно использовать метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который позволяет изучать состав поверхности по глубине с шагом 0,5 - 1,0 нм.

Керамическим методом синтезированы сложные купраты состава  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{2,5-\delta}$  со структурой искаженного перовскита и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x = 0,15; 0,6; 1,0$ ) со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Методом рентгенофазового анализа доказана индивидуальность синтезированных фаз. Поверхность прессованных таблеток купратов исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Показано, что при расчете катионного состава по данным РФЭС необходимо учитывать сечение фотоионизации и среднюю длину свободного пробега фотоэлектронов. Обнаружено, что в результате поверхностной сегрегации поверхность всех исследованных образцов обогащена стронцием. Установлено, что содержание стронция в поверхностном слое лишь в незначительной степени зависит от объемного состава купратов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32715а).

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛЬВАТОВ НИТРАТОВ  
МЕТАЛЛОВ СО СПИРТАМИ: [Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>3</sub>]MeOH И  
[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(t-BuOH)<sub>2</sub>](t-BuOH)<sub>2</sub>**

Киреенко М.М.

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

Синтез новых сольватов нитратов переходных металлов [Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>3</sub>](MeOH) (I) и [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(t-BuOH)<sub>2</sub>](t-BuOH)<sub>2</sub> (II) проводился в три стадии. На первой стадии кристаллизацией из азотнокислых растворов гексагидратов нитратов лютеция и кобальта в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> были синтезированы безводные нитратометаллаты нитрозония: (NO)<sub>2</sub>[Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] и (NO)<sub>2</sub>[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Оба вещества быстро гидролизуются на открытом воздухе с выделением окислов азота. На второй стадии разложением солей нитрозония в вакууме (T=180-200°C; p=100 Па) были получены безводные нитраты Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. На третьей стадии были приготовлены растворы безводных нитратов лютеция и кобальта в абсолютном спирте, при упаривании которых в вакууме образовались бледно-жёлтые кристаллы I и красно-фиолетовые кристаллы II.

Кристаллическое строение полученных соединений определено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. В I присутствуют комплексные молекулы [Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>3</sub>], в которых атом Lu проявляет КЧ 9. Координационный полиэдр атома Lu можно представить как пентагональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой центральный атом координирует три атома О молекул MeOH и два атома О бидентатной NO<sub>3</sub>-группы, а аксиальные позиции занимают бидентатные нитратные группы, развёрнутые между собой на 90°. Аналогичная координация наблюдается в [Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], однако для комплексных частиц, в состав которых входят три бидентатных и три монодентатных лиганда, в том числе и для лютеция, более характерен координационный полиэдр в виде трёхшпачной тригональной бипирамиды. Комплексные молекулы [Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>3</sub>] и молекулы MeOH связаны между собой в трёхмерный каркас с помощью водородных связей.

Аналогично I кристаллическая структура II состоит из молекул [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(t-BuOH)<sub>2</sub>] и молекул третбутилового спирта, связанных в трёхмерный каркас водородными связями. В комплексных молекулах атом Co координирует две бидентатные нитратные группы и две молекулы спирта в цис- положении с образованием октаэдрического окружения из шести атомов О.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 04-03-32734а.

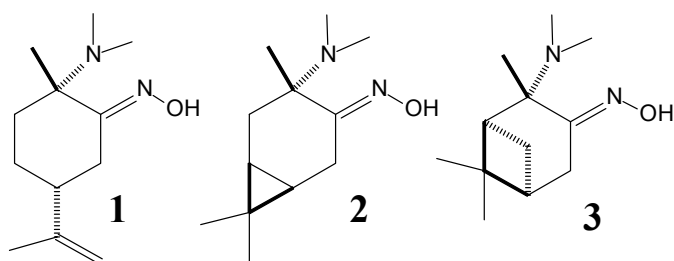
# СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ И АКТИВАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРАХ ОСМИЯ

Коренев В.С.

*Новосибирский Государственный Университет,*

*Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева*

Межлигандные взаимодействия в кластерных комплексах играют более важную роль, чем в моноядерных, особенно при использовании объемных стереохимически жестких лигандов. С этой точки зрения, удобными объектами для исследования представляются ряды производных изомерных терпеноидов, например лимонена **1**, карана **2**, пинана **3**, основным отличием которых является различная

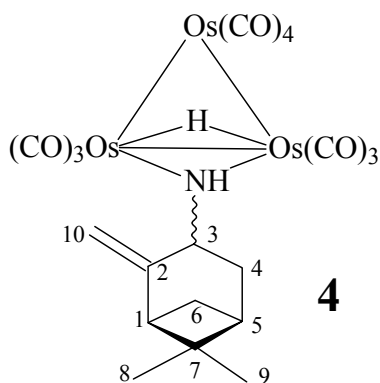


напряженность карбоцикла.

Существенные

внутримолекулярные напряжения в **3** при координации в кластерах  $Os_3(CO)_{10}X_2$  ( $X = H, NMe$ ) усиливаются за счет

межмолекулярных взаимодействий настолько, что приводят к элиминированию  $NHMe_2$  группы уже при комнатной температуре. В менее стереохимически жестком **2** такое элиминирование в аналогичных реакциях происходит при  $\sim 80^\circ C$ , а в **1** – не происходит и при таком нагревании. Потеря  $NHMe_2$  позволяет координироваться терпеноидам **2** и **3** атомами N и O оксимной группы, а **1** координируется исключительно кислородом на двух атомах металла. Координация атомами N и O приводит к активации лиганда и последующим внутрисферным превращениям.



**4**

Направление превращений часто определяется конфигурацией асимметрического атома. Например, в **4** в зависимости от конфигурации атома углерода C(3) экзометиленовая группа C(10) может быть «жестко» направлена на один из атомов осмия и замещать CO лиганд, координируясь по  $\pi$ -типу, либо быть направлена от атома металла, не участвуя в координации.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что во всех реакциях терпеноидов **1–3** с кластерами  $Os_3(CO)_{10}X_2$  стереохимические факторы играют важную роль, как для направления координации, так и для активации лигандов.

# ПОИСК НОВЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ СРЕДИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ВИСМУТА

Кульбакин И.В.

*МГУ им.М.В. Ломоносова*

Твердофазным отжигом в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах получена новая серия слоистых перовскитов с предсказанными структурами:  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Q}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Z}_2$  ( $\text{QZ} = \text{KBr}, \text{RbCl}, \text{RbBr}, \text{CsCl}, \text{CsBr}$ ),  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Q}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Z}_2$  ( $\text{QZ} = \text{RbBr}, \text{CsCl}$ ),  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$  и  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ . Также получено соединение  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$  со структурой, вероятно производной от не полученного оксогалогенида состава  $\text{Bi}_5\text{Ti}_2\text{O}_{11}\text{Cl}$  и первоначальной целевой фазы  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ .

Методами генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ) установлено, что все вещества кристаллизуются в нецентросимметричной модификации, для них определены температуры фазового перехода второго рода в нецентросимметричную модификацию (типа сегнетофаза  $\rightarrow$  парафаза). Методом диэлектрической спектроскопии доказаны сегнетоэлектрические свойства трех полученных оксогалогенидов составов  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ; причем температура Кюри обратимого фазового перехода коррелирует в пределах погрешности ( $\pm 30$  К) с найденной тестированием методами ГВГ ЛИ, что подтверждает наши предположения о сегнето-свойствах полученных нами соединений. Методами ТГА и ИКС показано, что вещества сорбируют воду вероятно в вакантные позиции щелочного металла в металл-галогенидные слои (на 50-70%). Методами ЛРСА доказан элементный и количественный состав полученных соединений.

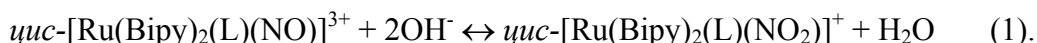
# ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНИРОВАННОЙ НИТРОЗОГРУППЫ В КОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ

Кучерявый П.В., Белецкий Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

Интерес к реакциям с участием координированной нитрозогруппы обусловлен важной ролью NO в биохимических процессах и экологической вредностью оксидов азота. Один из подходов к решению практических задач химии оксидов азота связан с возможностью электрофильной активации NO при координации в комплексах переходных металлов. Нитрозогруппа проявляет электрофильные свойства в комплексах рутения, если во внутренней сфере присутствуют и другие сильные  $\pi$ -акцепторные лиганды, такие как  $CN^-$ , пиридин (Py) и 2,2'-бипиридил (Bipy).

В работе представлены результаты систематического исследования влияния различных лигандов L (X) на электрофильные свойства нитрозогруппы в бисбипиридилных комплексах рутения *цис*-[Ru(Bipy)<sub>2</sub>(L)(NO)](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и *цис*-[Ru(Bipy)<sub>2</sub>(X)(NO)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [L = Py и 4-замещенные пиридины, пиазин (Puz), PR<sub>3</sub> (R = Et, Ph), NH<sub>3</sub>; X = NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Всего синтезировано 17 нитрозокомплексов, из которых 10 получены впервые. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, <sup>1</sup>H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии поглощения. В качестве критерия “электрофильности” выбрана величина константы равновесия между нитрозо- и нитрокомплексами в водных растворах.



Значения констант измерены в водных буферных растворах на основе цитрата и фосфата натрия при 298 К. В комплексах с ацидолигандами X (Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) также изучены процессы протонирования координированных лигандов L = Puz и 4,4'-бипиридил (4,4'-Bipy)



Определено влияние протонирования на нитрозо-нитро переход комплексов *цис*-[Ru(Bipy)<sub>2</sub>(L)(NO)]<sup>3+</sup>.

В докладе обсуждены особенности влияния лигандов L и X на величину константы равновесия (1) как чувствительного параметра, отражающего электрофильные свойства нитрозогруппы.

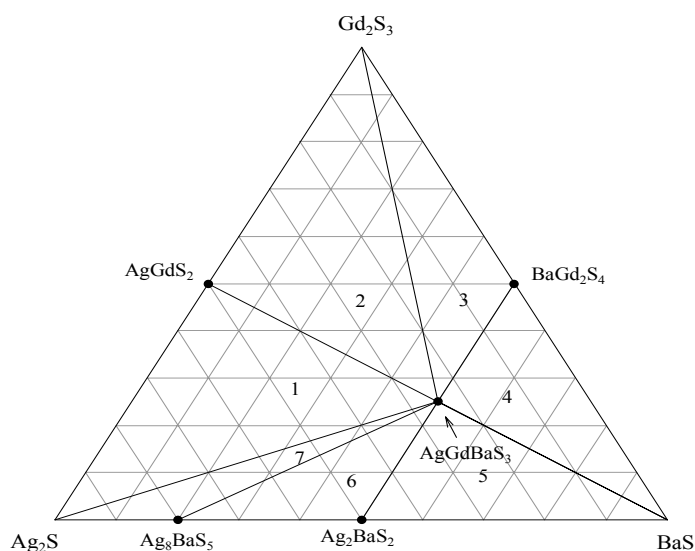
## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ BaS – Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Левен И.П.

Тюменский государственный университет

Одним из главных направлений неорганической химии являются синтез, изучение структуры новых соединений. Соединения A<sup>II</sup>LnAgS<sub>3</sub> и A<sup>II</sup>LnCuS<sub>3</sub> по содержанию катионов подобны оксидным сверхпроводящим керамикам [1]. Физико-химическая природа соединений A<sup>II</sup>LnAgS<sub>3</sub> не изучалась. В качестве модели выбрана система BaS – Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В системе BaS – Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> определено положение конод при 800°C, выделено семь подчиненных треугольников. Впервые построены фазовые диаграммы систем Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BaS – Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В системе Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуется конгруэнтно плавящееся соединение AgGdS<sub>2</sub> которое существует в виде двух полиморфных модификаций: α- низкотемпературная имеет структуру тетрагональной сингонии с параметрами э.я.: a = b = 0,773 нм, c = 1,215 нм. При 1314 К α-AgGdS<sub>2</sub> переходит в высокотемпературную γ В системе BaS – Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуются соединения: BaAgS<sub>2</sub> и BaAg<sub>8</sub>S<sub>5</sub>, плавящиеся по перитектической реакции. Соединение BaAgS<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами э.я.: a = 0,439 нм, c = 0,719 нм. Соединение BaAg<sub>8</sub>S<sub>5</sub> кристаллизуется в моноклинной сингонии, параметры э.я. которого равны a = 0,767 нм, b = 1,766 нм, c = 0,894 нм.

В системе BaS — Ag<sub>2</sub>S – Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> выделено 7 простейших треугольников.



Цифры на рисунке обозначают подчинённые (простейшие) треугольники.

1. Сикерина Н.В. Закономерности фазовых равновесий в системах SrS-Cu<sub>2</sub>S-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln=La-Lu), получение и структура соединений SrLnCuS<sub>3</sub>: автореф. дис. к.х.н. / Н.В. Сикерина; ТюмГУ – Тюмень, 2005.-24с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА

### ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ | YSZ

Лежепеков А.В., Саввин С.Н.

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

Материалы на основе купратов лантана-стронция  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{4-\delta}$  с высокой смешанной электронно-ионной проводимостью представляют интерес для использования их в качестве электрокаталитически активных компонентов электрохимических устройств (SOFCs), работающих в среднем интервале температур (873-1073 К), поскольку значения энергий активации токов обмена на границе  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$  | YSZ, где YSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, близки к величинам, определенным для наиболее широко используемых композитных электродов на основе манганита лантана, а протекающие в условиях эксперимента через границу  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$  | YSZ токи ( $i_{0, 1883\text{K, air}} = 3.2 \text{ mA}$ ) сопоставимы с таковыми для тех же композитных электродов. Особый интерес представляет исследование микроструктуры и химического состава вблизи границы раздела электрод | электролит, поскольку для многих электродных материалов на основе сложных оксидов переходных элементов, находящихся в контакте с YSZ, отмечается образование изолирующих слоев  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  ( $\text{SrZrO}_3$ ), препятствующих быстрому переносу кислорода через границу раздела электрод | электролит.

В данной работе морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе SUPRA 50 VP (Leo, Germany). Катионный состав образцов исследовали с помощью метода PCMA, который проводили на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (Oxford Inst., GB).

В зоне контакта  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$  | YSZ проводили количественное определение содержания элементов в точках (микрообъеме) в переходном слое и качественный анализ распределения элементов вдоль линии, перпендикулярной границе раздела фаз, на основании данных, полученных методом PCMA в сканирующем режиме. Количественный анализ содержания катионов свидетельствует о том, что химический состав обоих компонентов соответствует их номинальному составу и не изменяется в процессе приготовления и эксплуатации ячеек при температуре 873-1073 К. После пропускания через ячейки постоянного тока при 1073 К в течение 3 часов признаков взаимодействия YSZ с электродным материалом не обнаружено.



## НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ КОБАЛЬТА $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$ ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )

Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах*

Кислороддефицитные сложные оксиды кобальта и железа с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей в качестве перспективных материалов для получения кислородпроводящих мембран, электродов для топливных ячеек и т.д.

Образцы  $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ ) получали на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с использованием цитратного метода синтеза. Полученные образцы были охарактеризованы при помощи рентгенографии, а также электронной дифракции. Катионный состав новых соединений подтвержден EDX анализом, а кислородное содержание – методом иодометрического титрования.

Измерена кислородная проницаемость в изотермическом и политермическом режимах для образца  $\text{BaY}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{2.55}$  на таблетке толщиной 1.5 мм. При  $950^\circ\text{C}$  ее установившееся значение составило  $1.1 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup>/сек. Рассчитана энергия активации  $E_a = 40$  кДж/моль (Рис. 1).

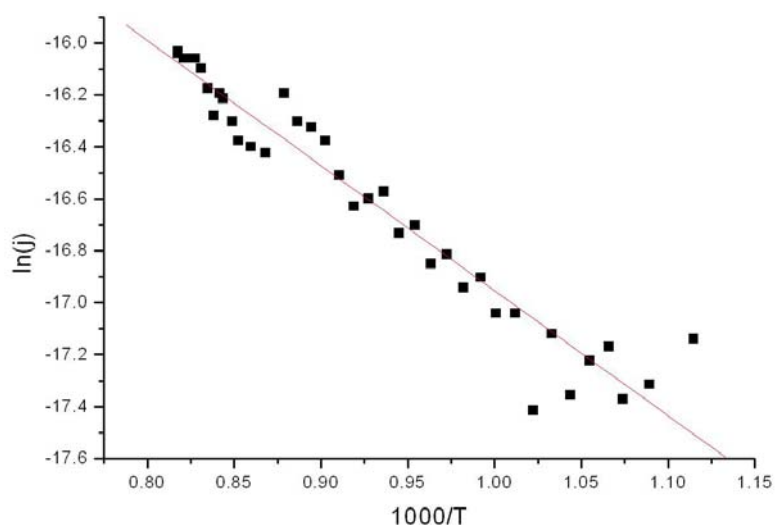


Рис. 1. Зависимость проницаемости мембраны  $\text{BaY}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{2.55}$  в аррениусовских координатах.

При выдерживании  $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{2.55}$  образца при  $50^\circ\text{C}$  в парах воды в течении 2 часов было установлено увеличение параметра решетки  $a = 4,1574(9)$  Å до  $a = 4,1658(7)$  Å. ТГА образца до и после выдерживания подтвердило обратимое включение молекул воды в структуру. Выдерживание образца во влажной атмосфере более 2 часов приводит к его разложению.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 05-02-32844.

# ПОЛИЯДЕРНЫЕ АКВАКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ – СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АДДУКТЫ С КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

Майничева Е.А.

*Новосибирский государственный университет,*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

Изучено взаимодействие аквакомплексов металлов (Al(III), Ga(III), In(III), Ln(III)) с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом (CB[6], C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>24</sub>O<sub>12</sub>). Синтез проводился в водных растворах при высоких концентрациях солей металлов, варьировались pH и температура реакции.

Супрамолекулярные соединения биядерного [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, тринадцати-[Al<sub>12</sub>(AlO<sub>4</sub>)(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> и тридцатиядерного [Al<sub>30</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>26</sub>]<sup>18+</sup> аквакомплексов алюминия с CB[6] получены упариванием растворов нитрата алюминия и CB[6] при добавлении пиридина, аммиака, KOH или NaOH, pH=3.5 [1].

Связывание аквакомплексов с CB[6] происходит за счёт образования водородных связей между гидроксо- и аквалигандами поликатионов и атомами кислорода карбонильных групп CB[6] (рис. 1).

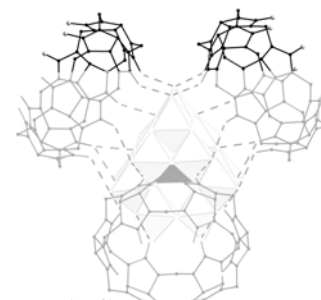


Рис. 1. Супрамолекулярный аддукт Al<sub>13</sub> с CB[6].

Добавление пиридина к раствору нитрата галлия и CB[6] (pH = 1.8) привело к соединению [Ga<sub>32</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>39</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>](PyH≡CB[6])<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·53H<sub>2</sub>O, содержащему 32 атома металла! Такой наноразмерный аквакомплекс галлия (~18 Å) структурно охарактеризован впервые [2].

Разработаны способы получения супрамолекулярных соединений CB[6] с полиядерными аквакомплексами индия и лантаноидов (La, Sm, Gd, Ho, Er).

Таким образом, показана возможность использования супрамолекулярного подхода для выделения полиядерных комплексов металлов из водных растворов. Кристаллизация аквакомплексов с CB[6] позволила получить супрамолекулярные соединения в виде монокристаллов и установить их строение методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32304).

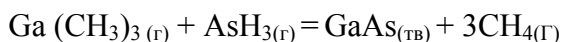
1. Майничева Е.А., Герасько О.А., Шелудякова Л.А., Наумов Д.Ю., Наумова М.И., Федин В.П., *Изв. АН, сер. хим.*, **2006**, в печати.
2. Gerasko O.A., Mainicheva E.A., Naumov D.Yu., Kuratieva N.V., Sokolov M.N., Fedin V.P., *Inorg. Chem.* **2005**. 44. P. 4133–4135.

## КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Al_3-E_n$

Матвеев С.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

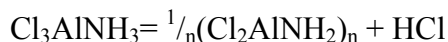
Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) используется для получения особо чистых бинарных соединений элементов III-V групп, таких как GaAs или AlN и композиционных материалов на их основе. Синтез осуществляется согласно следующим уравнениям:



Молекулярные комплексы образуются благодаря электрон-донорно-акцепторному взаимодействию. В работе [1] рассматривается проблема образования комплексов и их дальнейшего поведения при нагревании. Для системы  $Cl_3AlNH_3$  была предложена следующая схема:



3. Элиминирование HCl с последующей ассоциацией продуктов распада:



По данным квантово-химических расчётов процесс 3 термодинамически более выгоден, чем процессы 1 и 2.

Для экспериментального доказательства образования ассоциатов в настоящей работе исследовали пиролиз комплекса йодида алюминия ( $AlI_3$ ) с этилендиамином ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ). Синтез йодида алюминия, а также его очистка многократной сублимацией, и дальнейшее взаимодействие с донором проводили в запаянных стеклянных вакуумированных системах, так как на воздухе йодид алюминия очень легко вступает в реакции окисления и гидролиза. Предполагалось, что элиминирование HI в процессе термолиза приведёт к образованию газофазных кластеров. Это предположение подтвердил опыт. Действительно, методом масс-спектрометрии в парах были обнаружены ионы с довольно большими значениями M/Z (676, 704, 718, 728, 732, 760, 803, 833), что свидетельствует об образовании кластеров.

1. А.Ю. Тимошкин ЖФХ, 2000, 74, с. 377-384.

## СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА В СЛОЖНОМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОМ ОКСИДЕ “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”

Николаев И.В., Абакумов А.М., Антипов Е.В.

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

При помощи просвечивающей электронной микроскопии мы определили кристаллическую структуру сложного оксида “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” и обнаружили новый механизм образования структур кристаллографического сдвига (КС) в перовскитах с заполненными А-позициями.

Синтез образца “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” проводили по керамической методике из стехиометрических количеств PbO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отжигом при температуре 810°C в течение 210 часов. При помощи электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения было установлено, что перовскитоподобная структура “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” является несоразмерно модулированной с двумя типами плоскостей КС, параллельных плоскостям (104)<sub>p</sub> (доминирует) и (-305)<sub>p</sub> с вектором сдвига  $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[\mathbf{110}]_p + \frac{1}{3}[\mathbf{001}]_p$  (где  $p$  - перовскитная субячейка). Рентгенограмма “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” была проиндексирована с использованием аппарата (3+1)-мерной кристаллографии с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.8879(2)\text{\AA}$ ,  $b = 3.8838(2)\text{\AA}$ ,  $c = 3.9386(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 90.291(6)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.03760(1)\mathbf{a}^* + 0.12981(2)\mathbf{c}^*$  и пространственной группой  $X2/m(\alpha 0\gamma)$  где  $X = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ . Возможно также приближенное описание данной структуры в соразмерной моноклинной ячейке с параметрами  $a = 29.881\text{\AA}$ ,  $b = 3.884\text{\AA}$ ,  $c = 16.062\text{\AA}$ ,  $\beta = 98.49^\circ$  и пространственной группой  $C2/m$ . По результатам темнопольной микроскопии в неупруго рассеянных электронах было определено распределение атомов Pb и Fe в элементарной ячейке и предложено возможное расположение атомов кислорода, отвечающее составу Pb<sub>15</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>39</sub> (для структуры КС  $\frac{1}{2}[11\frac{2}{3}](104)_p$ ), что согласуется с данными рентгеноспектрального анализа (Pb:Fe = 0.90(3):1). Структурным элементом, формирующим плоскости КС в “Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, являются шестигранные каналы, образованные двумя зигзагообразными цепями тригональных бипирамид FeO<sub>5</sub> (связанных через общее ребро), соединенных с двумя цепями октаэдров FeO<sub>6</sub> общими вершинами. В образующихся каналах располагаются сдвоенные колонки атомов Pb. Движущей силой образования данных структур КС является локализация неподеленной 6s<sup>2</sup> электронной пары на атомах Pb, что было подтверждено расчетом функции локализации электронной плотности для родственного соединения Pb<sub>1.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1].

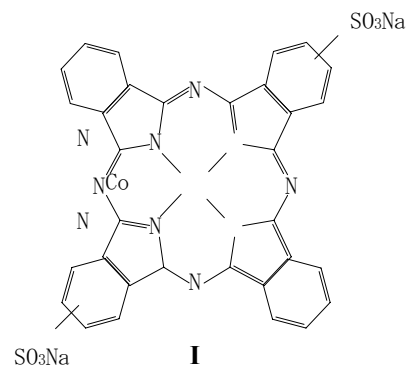
## СЕНСОРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<sup>1</sup>Орлов О.И., <sup>1</sup>Стужина О.В., <sup>2</sup>Голубчиков О.А., Савченко В.Е.

<sup>1</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

Задача разработки высокочувствительных эффективных сенсоров, позволяющих определять наличие газообразных токсичных примесей и их концентраций в атмосфере - одна из актуальных проблем обеспечения токсико-экологической безопасности. В нашей работе для создания высокоэффективных портативных датчиков на присутствие вредных токсичных примесей предлагается использовать сенсоры на основе кварцевых резонаторов среза ДТ.



Кварцевые резонаторы среза ДТ характеризуются номинальной частотой 300 кГц и совершают колебания вида «сдвиг по контуру». В отличие от пьезоэлемента среза АТ, находящего широкое применение в газоанализаторах зарубежного производства, резонаторы среза ДТ обладает большей информативностью, поскольку величина активного сопротивления имеет на порядок большую величину, чем у среза АТ, и, соответственно большую чувствительность.

Поверхность кварцевых резонаторов была модифицирована координационным соединением – дисульфокислотой фталоцианина кобальта ( $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ) (**I**). Выбор соединения **I** для модификации поверхности сенсора обусловлен, во-первых его способностью обратимо связывать молекулы различных газов за счет протекания процессов экстраординации. Комплекс **I** характеризуется высокой термодинамической стабильностью и кинетической устойчивостью. Для нанесения покрытия использовалась разработанная ранее нами методика электрохимического нанесения металлфталоцианинов на различные поверхности.

Установлено, что изготовленные по нашей методике сенсоры являются чувствительными к присутствию таких токсичных газов, как  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Предлагаемые датчики являются высокочувствительными, простыми в изготовлении и эксплуатации. Последнее позволяет предположить перспективность их использования для решения задач обеспечения токсико-экологической безопасности.

# МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА $Gd_2SrFe_2O_7$

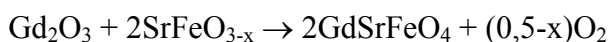
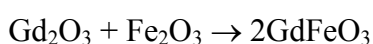
Отрепина И.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

Данная работа посвящена изучению сложного оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$ , относящегося к классу слоистых перовскитоподобных соединений, построенных по блочному принципу из фрагментов более простых структурных типов (перовскита и каменной соли). Оксиды этого класса являются основой для создания керамических материалов, обладающих комплексом перспективных электрофизических свойств.

Изучение механизма образования оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$  осуществляли методом изотермического “отжига-закалки” в интервале температур 1200-1500°C при атмосферном давлении на воздухе. Последовательность фазовых превращений контролировали рентгенографически. Степень окисления атомов железа в промежуточных продуктах и синтезированном оксиде  $Gd_2SrFe_2O_7$  были определены методом мессбауэровской спектроскопии.

Анализ состава реакционной смеси и структуры промежуточных продуктов позволил предложить следующий механизм образования оксида  $Gd_2SrFe_2O_7$ :



Такой механизм подтвержден независимым проведением последовательности всех реакций. Именно путем двухстадийного процесса удалось впервые синтезировать оксид  $GdSrFeO_4$ . Отсутствие литературных данных о  $GdSrFeO_4$  объясняется его неустойчивостью и сложностью прямого синтеза из бинарных оксидов.

Для оксидов  $GdSrFeO_4$  и  $Gd_2SrFe_2O_7$ , кристаллизующихся в структурных типах  $K_2NiF_4$  и  $Sr_3Ti_2O_7$ , в результате полнопрофильного рентгеноструктурного анализа проведено уточнение структуры по методу Ритвельда.

Мессбауэровское исследование показало существование атомов железа в гетеровалентном состоянии ( $Fe^{+3}$  и  $Fe^{+4}$ ) в оксиде  $SrFeO_{3-x}$  и присутствие в оксидах  $GdFeO_3$ ,  $GdSrFeO_4$  и  $Gd_2SrFe_2O_7$  только  $Fe^{+3}$ , причем в магнитоупорядоченном состоянии, что подтверждено также данными о магнитной восприимчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (04-03-32176).

## ОКСОНИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ V, Mo, Re.

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

<sup>1</sup>Паламарчук Д.В., <sup>2</sup>Саидаминов М.И.

<sup>1</sup>МГУ им М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Кристаллизацией из азотнокислых растворов получены оксонитратные комплексы  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  (I),  $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$  (II),  $\text{ReO}_3\text{NO}_3$  (III). Полученные вещества были охарактеризованы методами РФА и ИК-спектроскопии, кристаллическое строение II определено методом РСА. Изучено взаимодействие в системах  $\text{MNO}_3 - \text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ), установлено образование  $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$  (IV).

Строение газообразных I, II и  $\text{CrO}(\text{NO}_3)_2$  определено методом неэмпирического квантовохимического расчета. Координационный полиэдр атома ванадия в I образован концевым атомом O и тремя ассиметричными бидентатными нитратными группами (КЧ(V) 7). Строение газообразного нитрата молебденила аналогично строению нитрата хрома: Атом Mo координирует два концевых атома O и две бидентатные нитратные группы (КЧ(Mo) 6). Рассчитанные длины связей Mo-O в  $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$  хорошо согласуются с данными ранее проведенного рентгеноструктурного исследования  $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$ . Сравнение расчетных ИК-спектров с экспериментальными показывает, что жидкий I, а также раствор II в  $\text{N}_2\text{O}_4$  имеет молекулярную природу.

Изучены нитрующие свойства I, II, III на примере реакции нитрования толуола. Показано, что соединение I нитрует толуол количественно за время менее 10 минут как до мононитротолуола, так и до динитротолуола при соответствующих стехиометрических соотношениях. Однако реакция протекает не селективно по отношению к получающимся орто-, пара- изомерам. Соединение II также проявляет высокие нитрующие свойства (реакция протекает количественно за время менее 15 мин), но, в отличие от I, реакция протекает селективно, и преимущественно образуется паранитротолуол (~85%).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №04-03-32734-а.

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРЗАМЕЩЁННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

<sup>1</sup>Пляшкевич В.А., <sup>2</sup>Басова Т.В., <sup>2</sup>Кольцов Е.К.

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Гексадекафторофталоцианины металлов ( $\text{MePcF}_{16}$ ) привлекают большое внимание в связи с интересными электронно-транспортными свойствами. В то время как незамещённые фталоцианины металлов имеют проводимость р-типа при допировании молекулами с электроно-акцепторными свойствами, их фторозамещённые аналоги проявляют проводимость n-типа [1-3].

Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств фторозамещённых фталоцианинов металлов  $\text{MPcF}_{16}$ , где  $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{VO}$ . Соединения были синтезированы по методике, основанной на классических работах [4], для очистки они были дважды сублимированы в вакуумной градиентной печи.

Полученные фталоцианины были охарактеризованы методами колебательной спектроскопии, спектроскопии поглощения и рентгенофазового анализа. Температурные зависимости давления насыщенного пара полученных соединений измерены методом Кнудсена на масс-спектрометре МИ-1201. Анализ свойств фторированных фталоцианинов проводился на основе сравнения с их незамещёнными аналогами.

Методом вакуумно-термического напыления были получены тонкие плёнки фторозамещённых фталоцианинов на кварце и кремнии. Были сняты и сопоставлены электронные спектры поглощения плёнок и растворов в различных растворителях (пиридин, ДМФА) [5]. Морфология полученных пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии.

1. Z. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 207.
2. S. Hiller, D. Schlettwein, N.R. Armstrong, D. Wöhrle, J. Mat. Chem. 8(4) (1998) 945.
3. J.H. Schön, Z. Bao, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3526.
4. R.P. Linstead, J.M. Robertson, J. Chem. Soc. (1936) 1736.
5. T. Basova, E. Kol'tsov, A. Hassan, A. Tsargorodskaya, A. Ray, I. Igumenov, Phys. Stat. Sol. (b), 242 (2005) 822.



**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ  
ХРОМАТО(V)-ВАНАДАТОВ СОСТАВА  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$**

Пурецкий Н.А., Леуткина Е.В., Бобылев А.П., Комиссарова Л.Н.

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

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

Сведения о хроматах(V) редкоземельных элементов (R) относятся только к составам  $RCrO_4$ . В настоящее время не известны возможности замещения  $CrO_4$ -группы на другой анион такого же типа, хотя исследования в области простых хроматов(V) РЗЭ интенсивно проводятся, поскольку эти соединения могут послужить перспективными магнитными материалами.

Была изучена возможность частичного замещения  $CrO_4$  - группы на  $VO_4^{3-}$  - анион на примере соединения  $GdCrO_4$ . Методом твердофазного синтеза получены образцы состава  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$ , где  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ . Было выявлено влияние продолжительности предварительного отжига и температуры на степень закристаллизованности образцов. Основываясь на полученных результатах, синтез проводили в температурном интервале  $450 - 570$  °С. Эти условия оптимальны для получения  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$ .

Были рассчитаны параметры элементарных ячеек и показано, что они линейно зависят от содержания хромат-аниона в рассматриваемом ряду составов  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$ . Следовательно, ряды полученных композиций представляют собой твердые растворы, что обусловлено близкими ионными радиусами  $CrO_4$ ,  $VO_4$  ( $0,34$  и  $0,35$  Å, соответственно). Изучена устойчивость полученных образцов к действию воды и растворов концентрированных кислот. Установлено, что хромат(V)-ванадаты гадолиния не разлагаются под действием воды, но диспропорционируют под действием кислот.

Термическая устойчивость  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  значительно возрастает при увеличении содержания ванадат-аниона в твердом растворе. Так простой хромат гадолиния ( $x = 1$ ) разлагается при температуре  $685$  °С в динамических условиях ( $\Delta H = -116,3$  Дж/г), тогда как хромат-ванадат с содержанием  $x = 0,6$  не разлагается даже при  $800$  °С.

Изучены ИК-спектры  $Gd(CrO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  и показано, что все тетраэдры в структуре практически не искажены. Измерены значения магнитной восприимчивости и рассчитаны значения магнитных моментов полученных образцов, которые хорошо согласуются с числом не спаренных электронов.

# ЗАМЕЩЕННЫЕ САЛИЦИЛИДЕН-ТРИС-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)- АМИНОМЕТАНЫ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ЭТИМИ ЛИГАНДАМИ

Разлога Д.О.

*Теоретический лицей "Gaudeamus", Кишинев, Молдова*

Соли меди образуют с продуктом конденсации салицилового альдегида (СА) и трис-(гидроксиметил)-аминометана (ТРИСа) разнообразные по составу координационные соединения, обладающие противогрибковыми свойствами. В связи с этим целью настоящей работы явилось нахождение оптимальных условий синтеза, установление строения, изучение физико-химических и противогрибковых свойств координационных соединений меди(II) с продуктами конденсации трис-(гидроксиметил)-аминометана и 5-бром- (HL<sup>1</sup>), 5-нитро- (HL<sup>2</sup>), 3,5-дибром- (HL<sup>3</sup>), 3,5-динитросалицилового (HL<sup>4</sup>) и 2-гидрокси-1-нафтольного (HL<sup>5</sup>) альдегидов.

Эксперимент показал, что при взаимодействии спиртовых растворов вышеуказанных альдегидов с ТРИСом взятыми в молярном отношении 1:1 образуются растворы, при упаривании которых получают светло-желтые вещества HL<sup>1-5</sup>. Используя HL<sup>1-5</sup> в качестве лигандов, проведены реакции их взаимодействия с хлоридом и нитратом меди(II). Эти же вещества получены и реакцией на матрице. В результате перекристаллизации выращены монокристаллы [Cu(H<sub>2</sub>O)(L<sup>4</sup>)Cl]·H<sub>2</sub>O, [Cu(H<sub>2</sub>O)(L<sup>4</sup>)]NO<sub>3</sub> и лигандов HL<sup>1-5</sup>. Их строение установлено методом рентгеноструктурного анализа. В виду отсутствия пригодных для данного анализа монокристаллов остальных веществ, выводы об их вероятном строении сделаны на основании сравнительного ИК-спектроскопического, магнетохимического и термогравиметрического исследований.

Представило интерес изучение противогрибковых свойств синтезированных нами продуктов конденсации HL<sup>1-5</sup> и координационных соединений меди с этими лигандами. Полученные результаты указывают на то, что синтезированные вещества проявляют по отношению к грибам в 2-14 раз более высокую активность, чем нистатин. Эксперимент показал, что введение в состав комплексных соединений самого активного из изученных продуктов конденсации способствует усилению фунгицидных свойств. В настоящее время идет изучение противогрибковых свойств остальных координационных соединений меди с лигандами L<sup>1-3,5</sup>.

Выявленные фунгицидные свойства продуктов конденсации ТРИСа с замещенными СА и комплексы меди с этими лигандами показывают перспективность дальнейшего поиска противогрибковых веществ среди этого класса комплексных соединений.

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )

Разумкова И. А.

*Тюменский государственный университет*

В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) образуются соединения состава  $\text{LnScS}_3$  ромбической структуры (пр. гр.  $\text{Pnma}$ ) [1]. В ряду  $\text{La} - \text{Lu}$  происходит монотонное сближение эффективных радиусов ионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  ( $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0730$ ;  $r_{\text{La}^{3+}} = 0.1071$ ;  $r_{\text{Nd}^{3+}} = 0.0995$ ;  $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0.0938$  нм) [2], что должно вызывать закономерное изменение фазовых диаграмм систем.

Экспериментально построены фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), которые качественно подобны. В системах образуются сложные сульфиды  $\text{LnScS}_3$  со структурой ромбической сингонии пр. гр.  $\text{Pnma}$ , плавятся конгруэнтно и имеют микротвердость: для  $\text{LaScS}_3$   $a = 0.718$ ,  $b = 0.654$ ,  $c = 0.960$  нм, 2000 К, 3200 МПа; для  $\text{NdScS}_3$   $a = 0.712$ ,  $b = 0.646$ ,  $c = 0.952$  нм, 1960 К, 3500 МПа; для  $\text{GdScS}_3$   $a = 0.704$ ,  $b = 0.640$ ,  $c = 0.946$  нм, 1900 К, 3400 МПа. С сближением эффективных радиусов ионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  увеличивается протяженность твердых растворов на основе существующих фаз. При 1670 К область гомогенности соединений  $\text{LnScS}_3$  составляет 48 – 52 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , 46 – 54 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ . В  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  растворяется 3 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  и 6 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ . В  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  - 2 мол. %  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ , в  $\gamma$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$  - 4 мол. %  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ . Координаты эвтектик составляют: 27 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ , 1880 К; 75 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ , 1800 К; 30 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , 1850 К; 74 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , 1770 К; 33 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ , 1800 К, 74 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ , 1730 К.

В ряду систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ , вследствие уменьшения ионного радиуса  $r_{\text{Ln}^{+3}}$ , происходит закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки соединений  $\text{LnScS}_3$ . Сложные сульфиды плавятся конгруэнтно. В ряду РЗЭ снижается термическая стабильность фазы. Соединения  $\text{LnScS}_3$  могут быть отнесены к типу тиосолей, образованных кислотным сульфидом  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  и менее кислотными сульфидами  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . В ряду систем на участке  $\text{La}$  (различие 32 %) –  $\text{Nd}$  (27 %) –  $\text{Gd}$  (22 %) монотонно возрастает растворимость на основе исходных и образующихся фаз.

1. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. – М.: Наука, 1989. С. 184.
2. Shannon R.D. // Acta Cryst, 1976. A 32. P. 751.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ PbS – PbSe - PbTe

Волыхов А.А., Рыженков А.В.

*МГУ им. М. В. Ломоносова*

Для практического применения (исследование роста кристаллов, создание материалов для инфракрасных сенсоров) исследовали квазитройную систему PbS-PbSe-PbTe с целью выявления областей стабильности и одинакового фазового состава. Исследование было необходимо для уточнения ранее имеющихся данных. Параллельно проводили уточнение данных по квазибинарным системам состава PbS-PbSe, PbS-PbTe, PbSe-PbTe.

Для исследования системы синтезировали составляющие ее компоненты, являющиеся бинарными соединениями. Для синтеза использовали особо чистые простые вещества в строгих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили медленным нагреванием до температуры на 10-20°C выше температуры плавления синтезируемого бинарного вещества. Отжиг проходил в течение 72-144 часов при температуре на 100°C ниже температуры плавления синтезируемого вещества.

Свойства квазитройной системы PbS-PbSe-PbTe исследовали, используя образцы с различным мольным содержанием компонентов. Синтез образцов проходил при температуре, не меньшей температуры полного расплавления всех составляющих компонентов. Отжиг проводили в течение 48-72 часов при температуре на 100-150° ниже температуры плавления синтезируемого образца.

Для уточнения координат поверхностей солидуса и ликвидуса в системе использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). По результатам обработки данных ДТА определили области одинакового фазового состава, линий ликвидуса и солидуса.

Для исследования координат областей растворимости производили отжиг в течение 1 месяца. Для анализа содержания различных фаз в равновесных образцах использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА).

## СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SrF}_2 - \text{LaSF}$

Розенберг Е.С., Абдрахманов Э.С., Рыжков Д.А.

*Тюменский государственный университет*

Создание новых материалов, изучение их свойств – одно из приоритетных направлений современной неорганической химии. Системы фторидов, сульфидов щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов являются перспективными для поиска новых соединений. В данной работе рассмотрена одна из систем ряда фторид ЩЗМ – фторсульфид РЗМ.

Синтез образцов в системе  $\text{SrF}_2 - \text{LaSF}$  проведен преимущественно из исходных фторидов  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{SrF}_2$ , сульфидов  $\text{La}_2\text{S}_3$ . В работе использованы товарные трифториды РЗЭ. Полуторные сульфиды РЗЭ получены из сульфатов РЗЭ в потоке  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  при температуре 1270 – 1450 К. Соединения  $\text{LnSF}$  были получены смешивание в соотношении 1:1 фторидов и сульфидов РЗЭ с последующим сплавлением. Все образцы простых сульфидов, фторидов и фторсульфидов аттестованы на фазовую однородность дифрактометрическим методом.

Система  $\text{SrF}_2 - \text{LaSF}$  ранее не изучалась. Фазовая диаграмма системы  $\text{SrF}_2 - \text{LaSF}$  относится к системам эвтектического типа с конгруэнтно плавящимся соединением. Химическое взаимодействие компонентов системы приводит к образованию соединения  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$ , которое стабильно во всем интервале исследованных температур. Соединение  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  имеет тетрагональную структуру с параметрами э.я.  $a = 0,4107$  нм,  $c = 1,9700$  нм.

Соединение  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  в системе  $\text{SrF}_2 - \text{LaSF}$  не образует заметных областей гомогенности. Параметры э.я. соединения  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  в гомогенных и двухфазных образцах, в пределах ошибки определения, постоянны.

Температура конгруэнтного плавления фазы определена методом ВПТА по результатам плавления проб пяти образцов стехиометрического состава 33,3 мол.%  $\text{SrF}_2 - 66,6$  мол.%  $\text{LaSF}$ , и составляет 1760 К. Пологий максимум плавления  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  свидетельствует о заметной диссоциации фазы в жидком состоянии.

Соединение  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  разбивает систему на две подсистемы эвтектического типа:  $\text{SrF}_2 - \text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  и  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4 - \text{LaSF}$ . В подсистеме  $\text{SrF}_2 - \text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4$  координаты эвтектики составляют 40 мол.%  $\text{LaSF}$  и 1650 К. В подсистеме  $\text{SrLa}_2\text{S}_2\text{F}_4 - \text{LaSF}$  координаты эвтектики составляют 91 мол.%  $\text{LaSF}$  и 1670 К.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА

## В $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{4-\Delta}$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Самохин А.С.

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

В последнее время значительно возрос интерес к сложным оксидам с перовскитной и родственными ей структурами. Наличие в структуре иона переходного элемента, который при модифицировании катионной или анионной подрешетки достаточно легко изменяет степень окисления, является причиной высокой подвижности кислорода в них. С этой точки зрения достаточно интересными объектами исследования являются сложные оксиды меди, поскольку гетеровалентное легирование в их катионную подрешетку позволяет направленно изменять концентрацию кислородных вакансий. Поэтому изучение взаимосвязи состав – структура - подвижность кислорода в стронций-замещенных купратах лантана со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  является важной задачей.

Моделирование процессов диффузии кислорода в фазе  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{4-\delta}$  осуществляли методом молекулярной динамики с использованием программного комплекса DL\_POLY 2.0. Начальную конфигурацию системы строили, замещая случайным образом необходимое число атомов La на атомы Sr в расчетном боксе, представлявшем собой сверхъячейку тетрагональной фазы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , и удаляя соответствующее число атомов из кислородной подрешетки для соблюдения электронейтральности системы. Расчеты проводили в интервале температур 300-2500 К.

Для количественного подтверждения сделанных на основе анализа РПКФ выводов о преимущественно двумерном характере ионного переноса и различной подвижности частиц O1 и O2 в купратах был проведен расчет коэффициентов диффузии кислорода в кристаллической решетке  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{4-\delta}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-03-32947).

# СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ БИСАЦИЛПИРАЗОЛОНОВ С Tb, Eu И La

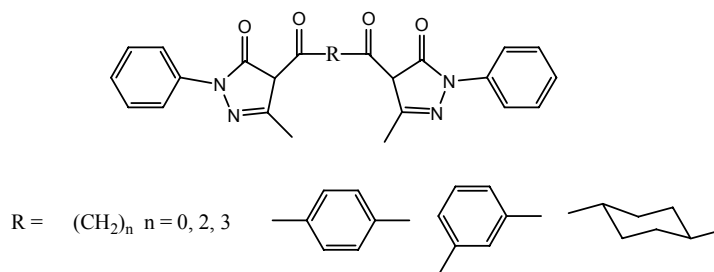
Семёнов С.Н., Дроздов А.А., Троянов С.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Комплексы 4-ацилпиразол-5-онов с тербием и европием были успешно использованы при создании излучающих слоёв в электролюминесцентных ячейках (OLED). Среди этих комплексов хорошо изучены производные моно-ацилпиразолонов. Комплексы с бис-ацилпиразолонами недостаточно полно охарактеризованы, особенно в структурном плане. Изучению этих соединений и посвящена данная работа.

В работе были использованы бисацилпиразолонны представленные на схеме.

Синтез проводили по стандартной методике, ацилированием 1-фенил-3-метилпиразолон-5-она дихлорангидридом



соответствующей кислоты. Синтез комплексов производили взаимодействием ацилпиразолонна с нитратом металла в присутствии Et<sub>3</sub>N. Полученные вещества состава Ln<sub>2</sub>(Q<sub>x</sub>Q)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и [Ln<sub>2</sub>(Q<sub>x</sub>Q)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, где Ln = La(III), Eu(III), Tb(III); H<sub>2</sub>Q<sub>x</sub>Q = бисацилпиразолон, где R представленный на схеме охарактеризованы методами элементного и ИК-спектроскопического анализа. Лиганды и комплексы La и Eu охарактеризованы методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Опробован метод синтеза представленных комплексов в автоклаве при повышенном давлении и температуре. Этот метод позволяет получать монокристаллы. Методом РСА исследованы комплексы [Tb<sub>2</sub>(Q<sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Q)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**) и [Tb<sub>2</sub>(Q<sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Q)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(EtOH)] (**2**). Они имеют молекулярное строение, и состоят из димеров в которых атомы тербия связаны тремя молекулами ацилпиразолонна. Координационное число тербия в **1** равно семи, в **2** семи и восьми. Комплексы с мостиками 1,4-фенил и 1,4-циклогексил имеют полимерное строение. На основании полученных данных сделаны предположения о зависимости структуры от типа мостика. Рассчитан относительный квантовый выход люминесценции (О.К.В.) комплексов в растворе в смеси DMSO : CHCl<sub>3</sub> 1:9. Наибольший О.К.В. имеет комплекс **2**. Получены спектры люминесценции в твёрдой фазе, проведена их корреляция со структурой.</sub></sub>

## СТРУКТУРА ГИДРАТОСОЛЬВАТОВ ХЛОРИДА КАДМИЯ

Семищенко К.Б., Скрипкин М.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

Трёхкомпонентные водно-органические солевые системы находят все более широкое применение в химии и химической технологии. Известно, что солевые добавки способны изменять температуру кипения растворов, увеличивая или понижая ее по сравнению с бессолевой системой, вызывать появление новых жидких фаз, вызывая расслаивание в системах с неограниченной смешиваемостью, изменять состав пара, смещать состав азеотропных смесей. Несмотря на то, что существует много исследований, посвященных конкурирующей сольватации ионов в водно-органических растворителях, вопрос синтеза твердофазных соединений, в которых в первой координационной сфере металла содержатся молекулы различных растворителей, в литературе практически не рассматривается.

В данном сообщении представлены результаты исследования возможности образования твердофазных гидратосольватов в системе хлорид кадмия – вода – диметилсульфоксид. Показано, что в ней в зависимости от доли органического растворителя кристаллизуются гидратосольваты состава  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ ;  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMSO}$ ;  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMSO}$ .

Для подтверждения присутствия обоих растворителей в первой координационной сфере иона металла были сняты колебательные спектры соединений, в которых чётко проявились полосы, соответствующие валентным колебаниям  $\text{Cd-O(DMSO)}$  - 400 – 430  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{Cd - O(H}_2\text{O)}$  около 300  $\text{см}^{-1}$ , валентным колебаниям  $\text{Cd-Cl}$  -170-190  $\text{см}^{-1}$ . Положение последних характерно для мостиковых галогенидных лигандов.

Нам также удалось вырастить монокристаллический образец комплекса и выполнить его рентгеноструктурный анализ. Были определены длины связей  $r(\text{Cd-Cl})=2,585 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cd-O})(\text{H}_2\text{O})= 2,326 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cd-O})(\text{DMSO})= 2,372 \text{ \AA}$ . Также результаты исследования показали, что во всех соединениях шестикоординированный ион кадмия окружен четырьмя хлорид-анионами, одной молекулой воды и одной молекулой диметилсульфоксида. Оставшиеся молекулы растворителя находятся в пустотах образующейся структуры.



# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ТРОЙНЫХ ВАНАДАТОВ

## СОСТАВА $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$ ( $M^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$ )

СОЛОВЬЕВ О.И., <sup>1</sup>Русаков Д.А

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

<sup>1</sup>*Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова*

Двойные ванадаты состава  $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  известны для элементов 3-ей группы периодической системы и ряда других трехзарядных катионов в сочетании с катионами щелочных металлов и серебра. Что же касается сложных ванадатов, в составе которых сочетаются одно, двух- и трехзарядные катионы, то сведения о них в литературе отсутствуют.

Соединения состава  $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$ ) получали твердофазным синтезом при температуре  $500^\circ\text{C}$  с использованием стехиометрических количеств исходных компонентов:  $M^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BaCO}_3$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Попытка синтеза  $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{In}$ ) в аналогичных условиях не увенчалась успехом. Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза выполняли методом РФА. Модели кристаллических структур производных железа и скандия уточнены методом Ритвельда. Тройные ванадаты кристаллизуются в структурном типе глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  (пр.гр.  $P\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ) с параметрами элементарных ячеек:  $a=5.473(1) \text{ \AA}$ ,  $c=7.175(1) \text{ \AA}$  (Fe),  $a=5.546(1) \text{ \AA}$ ,  $c=7.286(1) \text{ \AA}$  (Sc).

В кристаллической структуре ванадатов  $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  атомы трехвалентных элементов и ванадия находятся в типичном координационном окружении ( $M^{3+}$  к.ч. 6,  $V^{5+}$  к.ч. 4), характерном для других представителей соединений этой группы. Комбинирование  $M^{\text{III}}\text{O}_6$ -октаэдров и  $\text{VO}_4$ -групп приводит к образованию смешанного каркаса  $\{M^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2\}^{3-}_{3\infty}$ , отрицательный заряд которого компенсируется катионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , занимающими две кристаллографически неэквивалентные позиции.

Таким образом, частичное гетеровалентное замещение катионов серебра на барий приводит к смене структурного типа  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ , характерного для двойных ванадатов  $\text{Ag}_3M^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}$ ), на структурный тип  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , к которому относятся тройные ванадаты  $\text{AgBaM}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$ ).

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_xCo_{2-x}SnO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Стафеева В.С., Говоров В.А., Абакумов А.М., Розова М.Г., Цирлина Г.А.,  
Гиппиус А.А., Антипов Е.В.

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

Для создания малоизнашиваемого анода для промышленного производства алюминия одними из наиболее перспективных признаны керамические материалы на основе оловосодержащих оксидов. Нами была разработана методика получения новых соединений в системе Zn - Co - Sn - O. Были исследованы область гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов состава  $Zn_xCo_{2-x}SnO_4$ , измерены зависимости удельного электрического сопротивления от температуры для однофазных образцов.

Однофазные образцы были получены для  $x = 0 - 0.3$  в результате синтеза с использованием химической гомогенизации. Из оксида олова (II), металлических кобальта и цинка были приготовлены растворы  $SnCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  и  $Zn(NO_3)_2$  заданной концентрации. Полученные растворы смешивались в требуемых соотношениях и затем упаривались. Полученные смеси отжигались при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 50 и 100 часов соответственно.

Состав полученных однофазных образцов контролировался с помощью локального рентгеноспектрального анализа. Было показано, что происходит незначительное изменение катионного состава по сравнению с валовым, что связано, возможно, с неполным осаждением гидрата оксида олова. Кристаллическая структура для образца состава  $Zn_{0.3}Co_{1.7}SnO_4$  была уточнена методом Ритвельда по рентгеновским порошковым данным ( $R_1 = 0.018$ ). Данные соединения кристаллизуются в структурном типе обращенной шпинели. Параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением содержания кобальта от  $a = 8.647(1)\text{ \AA}$  для образца состава  $Zn_{0.3}Co_{1.7}SnO_4$  до  $a = 8.630(1)\text{ \AA}$  для  $Co_2SnO_4$ . Это согласуется с величинами ионных радиусов элементов:  $r = 0.79\text{ \AA}$  для  $Co^{2+}$  и  $r = 0.885\text{ \AA}$  для  $Zn^{2+}$ .

Полученные образцы демонстрируют полупроводниковый тип зависимости удельного сопротивления от температуры. В температурном интервале от  $150\text{ }^\circ\text{C}$  до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  сопротивление уменьшается на шесть порядков; в частности, для образца состава  $Zn_{0.2}Co_{1.8}SnO_4$  эти значения равняются  $2,3 \cdot 10^5\text{ Ом/м}$  и  $0,4\text{ Ом/м}$  соответственно.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Тананаев П.Н.

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

Коллоидные квантовые точки являются объектом пристального изучения в течение последнего десятилетия из-за их специфических свойств, среди которых, например, дискретный энергетический спектр, наличие зависимости ширины запрещенной зоны от размера, соизмеримого с характерными радиусами экситонов. Разработано множество методов получения квантовых точек, наибольшее распространение ввиду своей доступности, конечного выхода и качества получаемых нанокристаллов  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$  получил метод химического синтеза из молекулярных прекурсоров в органическом растворителе в условиях сильного пересыщения. Температура, время, концентрации и соотношения реагентов при синтезе влияют на конечные свойства объектов. Нахождение этих зависимостей и установление механизма влияния являются важным шагом при исследовании свойств квантовых точек.

Темой данной работы является анализ влияния условий роста нанокристаллов селенида кадмия, стабилизированных олеиновой кислотой, на состав и состояние поверхности кристаллов, оказывающей большое влияние на конечные свойства объектов. Одним из эффективных способов выяснить влияние перечисленных выше факторов на характеристики квантовых точек является их количественный элементный анализ, обеспечивающий достаточную точность (1% и лучше) при малой массе образца для анализа (порядка сотен мкг). Желательно, чтобы методика анализа была доступной и быстрой.

В работе при разных условиях синтеза (концентрация молекулярных прекурсоров, температура) получен ряд образцов коллоидных квантовых точек разного размера, в которых с помощью разработанной методики количественного анализа определено содержание Cd и Se с достаточной точностью. Получены спектры пропускания и люминесценции. На основании данных анализов и их сопоставления с условиями синтеза сделаны выводы о составе квантовых точек и стабилизирующего слоя.

## ФОСФАТО-МОЛИБДАТЫ И ФОСФАТО-ВОЛЬФРАМАТЫ ВИСМУТА

### $K_2Bi(PO_4)(AO_4)$ (A – Mo, W)

Теребиленко Е.В., Затовский И.В., Слободяник Н.С., Баумер В.Н.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Сложные оксидные соединения висмута представляют значительный интерес для современного материаловедения, нелинейной оптики, микроэлектроники, катализа. В частности, молибдаты, вольфраматы, фосфаты и силикаты и германаты висмута и РЗЕ [1] находят применение в лазерной технике. Для выращивания кристаллов этих классов соединений применяют кристаллизацию из растворов в расплавах или гидротермальный синтез. В то же время вопрос получения соединений, содержащих в своем составе одновременно разнозарядные тетраэдрические анионы, например,  $PO_4^{3-}$  и  $MoO_4^{2-}$  на сегодня оставался нерешенным.

В работе представлены результаты исследования процессов кристаллизации сложных оксидных соединений висмута в растворах-расплавах систем  $K_2O-Bi_2O_3-P_2O_5-AO_3$ . Фазообразование изучали для разрезов с соотношениями  $Bi/P = 0,7-1,6$ ,  $P/A = 0,2-1,1$  и  $K/(P+A) = 1,0-1,3$  в температурном интервале  $1000-550^{\circ}C$ . В исследованном интервале соотношений компонентов были найдены области кристаллизации двух новых соединений – фосфато-молибдата и фосфато-вольфрамата калия-висмута(III) общего состава  $K_2Bi(PO_4)(AO_4)$  (A – Mo, W). Для кристаллов этих соединений проведены рентгеноструктурные исследования. Было показано, что в основе их строения находится бесконечные цепочки из полиэдров  $BiO_8$ , сочлененные между собой тетраэдрами  $PO_4$  и  $MoO_4$  ( $WO_4$ ) в анионные слои  $[Bi(PO_4)(AO_4)]^{2-}$  (A – Mo, W). Каждый из таких слоев разделен двумя слоями атомов калия. Оба соединения являются структурными аналогами и кристаллизуются в орторомбической сингонии, пр. гр. *Ibca* ( $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ ):  $a = 19.7037(10)$ ,  $b = 12.4752(10)$ ,  $c = 7.0261(10)$  Å;  $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ :  $a = 19.7253(12)$ ,  $b = 12.4764(8)$ ,  $c = 7.0284(2)$  Å). Для  $K_2Bi(PO_4)(AO_4)$  (A – Mo, W) охарактеризованы ИК-спектры.

Таким образом, впервые были установлены закономерности и условия кристаллизации смешаноанионных соединений висмута типа  $K_2Bi(PO_4)(AO_4)$  (A – Mo, W) в раствор-расплавных средах и изучено их строение.

1. El Hassan Arbib, B. Elouadi, J.P. Chminade, J. Darriet // Mater. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 761–773.

# ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Zn(II) С 2-АМИНОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

Турсунова М.Р.

*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент*

Производные тиазола занимают особое место среди биоактивных гетероциклов, содержащие в своем составе, как атом азота, так и атом серы. Из литературы известно, что многие соединения тиазола широко используются в медицинской практике как лекарственные препараты, модулирующие процессы иммунитета, противомикробные, противопаразитарные и противовирусные средства, сульфаниламидные препараты и др. [1]. Но, несмотря на высокую практическую значимость, производные тиазола практически не изучены с точки зрения лигандов в координационных соединениях металлов первого переходного ряда периодической системы Д.И.Менделеева.

В настоящей работе представлены результаты ИК спектроскопических исследований комплексных соединений двухвалентных Co и Zn с лигандом 2-аминобензотиазолом.

ИК спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Avatar System 360 FT-IR и Protege 460 Magna-IR technology "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ .

Сопоставление ИК спектров лиганда и комплексных соединений металлов на его основе, показало, что значительным изменениям подвергается положение полос поглощения антисимметричных и симметричных валентных колебаний азометиновой связи гетероцикла (к примеру,  $\nu_{\text{as}}=1642$  и  $\nu_{\text{s}}=1528$   $\text{см}^{-1}$  для лиганда;  $\nu_{\text{as}}=1649$ , 1597 и  $\nu_{\text{s}}=1523$   $\text{см}^{-1}$  для комплекса ацетата цинка). Причем в ИК спектрах комплексов интенсивная полоса антисимметричных валентных колебаний расщепляется на две не менее интенсивные компоненты. Отсюда следует вывод, что комплексообразование с ионом металла происходит через атом азота гетероциклического лиганда. Об этом также свидетельствуют смещения в ИК спектрах комплексов полос поглощения связи C-N, а также проявление новых отсутствующих в ИК спектре лиганда полос поглощения отнесенных к колебаниям связей N-M и M-O в области при 556-534  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

В ИК спектре всех комплексов в отличие от спектра лиганда в области средних частот при 1399-1333  $\text{см}^{-1}$  наблюдается проявление интенсивных полос, ответственных за характеристичные валентные колебания карбонильной группы ацетатного ацидолиганда.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.: «Медицина» УзССР, 1987, Т.2. 576 с.

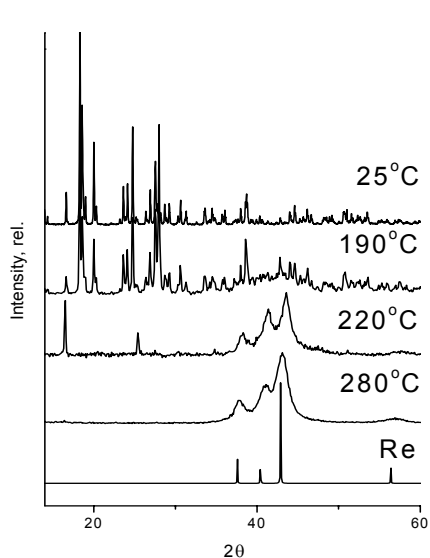
# СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ТЕРМОЛИЗА В ВОДОРОДЕ СОЕДИНЕНИЙ $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ , $M = Co, Cr, Ru, Rh, Ir$

<sup>1</sup>Филатов Е.Ю., Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Юсенко К.В., Корнев С.В.

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Фундаментальные и прикладные исследования нанокристаллических сплавов являются приоритетной областью материаловедения. Наряду с кристаллизацией



аморфных сплавов и механохимическим сплавлением, разложение соединений предшественников, содержащих в своем составе атомы двух или более металлов, используется для получения гетероатомных металлических фаз и композитов с характерным размером кристаллитов < 100 нм [1]. Такие гетерометаллические фазы в ряде случаев проявляют большую каталитическую активность и селективность, чем чистые платиновые металлы [2].

Данная работа является составной частью работ по исследованию двойных комплексных соединений, ведущихся в институте Неорганической химии им. Николаева СО РАН. В работе описаны синтез, кристаллическая структура и термические свойства комплексных соединений вида  $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ , где  $M = Co, Cr, Ru, Rh, Ir$ .

Установлена изоструктурность комплексных солей представленного ряда, определены их рентгенометрические характеристики. Изучено термическое разложение полученных соединений в инертной атмосфере и в водороде. По данным рентгенофазового анализа продуктами восстановления синтезированных солей в водороде являются однофазные твердые растворы состава  $M_{0.33}Re_{0.67}$  ( $M = Co, Ru, Rh, Ir$ ). Методом порошковой дифракции проведено изучение механизма формирования наноразмерного порошка биметаллических фаз  $Rh_xRe_{1-x}$  и  $Ir_xRe_{1-x}$ .

1. Yu. V. Shubin, S.V. Korenev, K.V. Yusenko et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2002, **51**, 41.
2. Snytnikov P.V., Galvita V.V., Frumin A.V. et al. Double complex as precursors of supported bimetallic catalysts // I International Conference Highly-organized catalytic system: Book of abstract.- Chernogolovka, 2002.- P. 106.

# ДИГИДРОГЕКСАЦИАНОФЕРАТЫ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Холин П.В., Илюхин А.Б., Котов В.Ю.

*ГОУ Московский городской педагогический университет*

Выделены и структурно охарактеризованы дигидрогексацианоферраты(II):  
 $(MQ)_2\{H_2[Fe(CN)_6]\}$  (1,  $MQ^+ =$  N-метилхиноксалиний),  
 $(HРуру)[Fe(CN)_4(CNH)_2] \cdot 3H_2O$  (2,  $HРуру^{2+} =$  4-пиридилпиридиний),  
 $(H_2Вру)[Fe(CN)_4(CNH)_2] \cdot 2H_2O$  (3,  $Вру =$  2,2'-бипиридин),  $(HРу)_2(H_3O)_2[Fe(CN)_6]$  (4,  
 $Ру =$  пиридин),  $(HВру)_2(H_3O)_2[Fe(CN)_6]$  (5),  $(C_4H_8Вру)(H_3O)_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$  (6) и  
гексацианоферрат(III)  $(H_2Вру)(HВру)[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  (7). В безводной структуре 1  
присутствует двумерная сетка из анионов  $\{H_2[Fe(CN)_6]\}^{2-}$ . Для 2-7 характерно  
образовывать трехмерные каркасы. Недостаток «кислых» атомов водорода при  
образовании таких каркасов в соединениях компенсируется вхождением в каркас  
молекул воды. В 2-6 кислые атомы водорода локализованы либо у анионов  
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$  с образованием транс- $[Fe(CN)_4(CNH)_2]^{2-}$  (2,3), либо у молекул воды, с  
образованием ионов оксония (4-6). Различная локализация атомов водорода  
подтверждена анализом СДО и ИК-спектров полученных соединений. Выделению 1-  
6 из водных растворов предшествует образование  $H[Fe(CN)_6]^{3-}$ , наблюдаемое по  
смещению максимумов полос внешнесферного переноса заряда с аниона на N-  
гетероциклический катион в видимой области ЭСП.

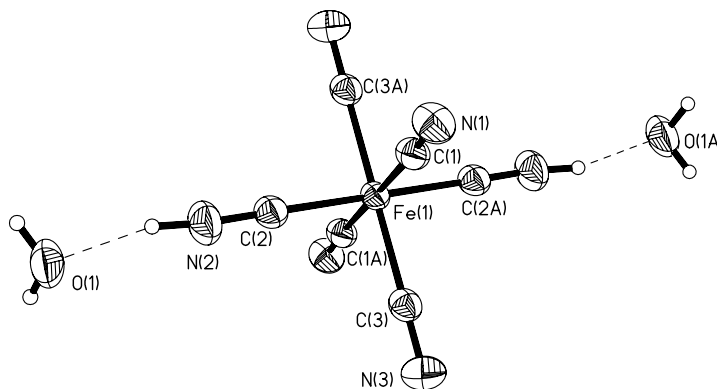


Рис. 1. Фрагмент структуры 3.

## ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛИЯ

Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Троянов С.И.

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

Необходимость осаждения методом МOCVD тонких пленок сегнетоэлектриков типа  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  требует разработки летучих соединений щелочных и щелочноземельных металлов, каковыми являются диваловалоилметанаты (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионаты). Однако присоединение только одного бидентантного диваловалоилметанат-аниона обеспечивает лишь координационное число равное 2, что слишком мало для щелочных металлов с их большими ионными радиусами и высокими координационными числами. Поэтому ненасыщенность координационной сферы устраняется за счет олигомеризации и сольватации, в особенности присоединении молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к уменьшению летучести прекурсоров. Для насыщения координационной сферы РЗЭ и ЩЗЭ в литературе описан прием разнолигандного комплексообразования с нейтральными O- и N-донорными лигандами, в частности с орто-фенантролином. Можно ожидать, что этот прием может работать и для щелочных металлов, хотя есть основания сомневаться в возможности образования аналогичных соединений с ЩЭ, так как они обладают низкой поверхностной плотностью заряда, а связь металл-нейтральный лиганд носит электростатический характер.

Для проверки этих предположений в работе были синтезированы координационные соединения  $\text{K}(\text{thd})$  и  $\text{K}(\text{thd})(\text{o-phen})$  и проведены их исследования. Элементный анализ и эмиссионная фотометрия пламени подтверждают состав полученных соединений. На ИК-спектре  $\text{K}(\text{thd})$  полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})=1556 \text{ см}^{-1}$ , соответствует сдвинутой на  $8 \text{ см}^{-1}$  полосе  $\nu(\text{C}=\text{O})=1562 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{K}(\text{thd})(\text{o-phen})$ , что свидетельствует о вхождении фенантролиновых атомов азота в координационную сферу калия. Термическое разложение полученных веществ в атмосфере азота происходит одностадийно.

Из раствора  $\text{Kthd}$  в абсолютированном бензоле были получены мелкие игольчатые кристаллы, использованные для проведения рентгеноструктурного анализа. К сожалению, из-за небольших размеров кристаллов они быстро взаимодействовали с влагой воздуха, вследствие чего удалось определить кристаллическую структуру только вторичных кристаллов, которые оказались продуктами частичного гидролиза диваловалоилметаната калия, содержащими анион пивалеовой (триметилуксусной) кислоты. В структуре этого соединения состава  $[\text{K}_2(\text{piv})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$  обнаружилось интересное нас фрагменты калий-фенантролин, что является прямым экспериментальным подтверждением возможности комплексообразования ионов калия с орто-фенантролином. Длины связей К-N составляют  $0,2821 \text{ нм}$  и  $0,2849 \text{ нм}$ . Фенантролиновые кольца располагаются стопками параллельно друг другу на расстоянии  $0,341 \text{ нм}$ , что говорит о наличии стэкинг-взаимодействия.

Работа выполняется в рамках проекта РФФИ 04-03-32670.



## НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ГАЛЛИЯ И ЦИНКА $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10+x}\text{Zn}_{6-x}\text{O}_{35+\Delta}$

Чернов С.В., Истомина С.Я.

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

Новые сложные оксиды галлия, например,  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ , в последнее время привлекают к себе большое внимание, обусловленное возможностью их применения в качестве потенциальных материалов электролитов твердооксидных топливных элементов (SOFC). Целями работы являлись синтез и изучение кристаллической структуры новых сложных оксидов  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10+x}\text{Zn}_{6-x}\text{O}_{35+\delta}$ .

Соединения  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10+x}\text{Zn}_{6-x}\text{O}_{35+\delta}$  ( $x=0; 0.5$ ) были синтезированы керамическим методом на воздухе. Отжиг проводился при температурах 1100-1200°C в течение 100 часов. В качестве исходных веществ использовали  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{ZnO}$ . Соединение  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  кристаллизуется в F-центрированной кубической ячейке с параметром элементарной ячейки  $a = 15.0763(4) \text{ \AA}$  и изоструктурно  $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  [1]. Кристаллическая структура  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  была уточнена по данным рентгеновской дифракции на порошке с помощью программного пакета GSAS с использованием в качестве модели структуры  $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  (пространственная группа  $F23$ ,  $\chi^2 = 1.88$ ,  $R_F^2 = 0.0458$ ).

Кристаллическая структура  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  построена из тетраэдров  $(\text{Ga}, \text{Zn})\text{O}_4$ , образующих трехмерный каркас. В структуре присутствуют пустоты, расположенные в шахматном порядке, причем расстояние от центра пустоты до ближайшего катиона составляет более  $2.7 \text{ \AA}$ . Замещение части цинка на галлий приводит к образованию нестехиометричных по кислороду фаз  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10+x}\text{Zn}_{6-x}\text{O}_{35+x/2}$ . Установлены области гомогенности данных соединений. На основании рентгенографических данных уточнена кристаллическая структура соединения  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10.5}\text{Zn}_{5.5}\text{O}_{35.25}$ . Она представляет собой разупорядоченный вариант структуры  $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$   $a = 15.0598(3)$ , пространственная группа  $F432$   $\chi^2 = 3.70$   $R_F^2 = 0.0432$ . Введение дополнительного кислорода в пустоты путем гетеровалентного замещения  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к возникновению катионного беспорядка. Низкая подвижность дополнительного кислорода объясняется тем, что он входит в структуру в составе группировок из 4 тетраэдров  $\text{ZnO}_4/\text{GaO}_4$ .

1. V.D. Barbanyagre, T.I. Timoshenko, A.M. Il'inets, V.M., Shamshurov, Powder Diffract. 12 (1997) 22–26.

# ГАЗОФАЗНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III-ГРУППЫ С БИДЕНТАТНЫМИ ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Чинь К., Матвеев С.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

Бинарные нитриды элементов III группы широко используются в микроэлектронике. Такие соединения могут быть получены методом химического осаждения из газовой фазы донорно-акцепторных (ДА) комплексов общей формулы  $\text{MX}_3\text{-LL-MX}_3$ , если такие комплексы достаточно летучи и устойчивы в газовой фазе. Комплексы галогенидов  $\text{MX}_3$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с этилендиамином (en) и  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамином (tmen) состава  $\text{MX}_3\text{-LL}$  (1:1) и  $\text{MX}_3\text{-LL-MX}_3$  (2:1) (рис.1) исследованы квантово-химическим, тензиметрическим и масс-спектрометрическим методами. Геометрические и термодинамические характеристики комплексов рассчитаны методом B3LYP/pVDZ с использованием пакета программ Gaussian03. По данным расчетов, комплексы устойчивы относительно диссоциации на исходные компоненты до  $T = 230\text{-}600^\circ\text{C}$ . Энтальпия диссоциации по ДА связи уменьшается в ряду: для акцепторов –  $\text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{GaBr}_3$ , а для доноров  $\text{en} > \text{tmen}$ . По данным масс-спектрометрии, комплексы с tmen состава 1:1 и 2:1 переходят в пар, однако тензиметрическое исследование комплекса  $\text{GaCl}_3\text{-tmen-GaCl}_3$  показало, что выше  $270^\circ\text{C}$  происходит его термическая деструкция в конденсированной фазе, сопровождающаяся выделением водорода и HCl. При переходе в пар комплексов с en наблюдаются элиминирование  $\text{HX}$  и образование ассоциатов с большой молекулярной массой (Для  $\text{AlBr}_3\text{-en-AlBr}_3$  - 603-613; 646-656; 700-710; 724-734; для  $\text{AlI}_3\text{-en-AlI}_3$  – 676; 704; 718; 728; 732; 760; 803; 832; 833; 916).

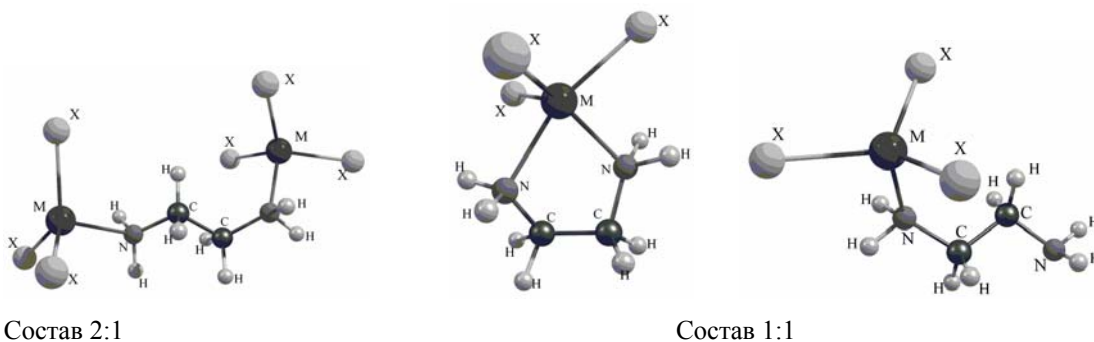


Рис.1. Структуры комплексов  $\text{MX}_3$  с en ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

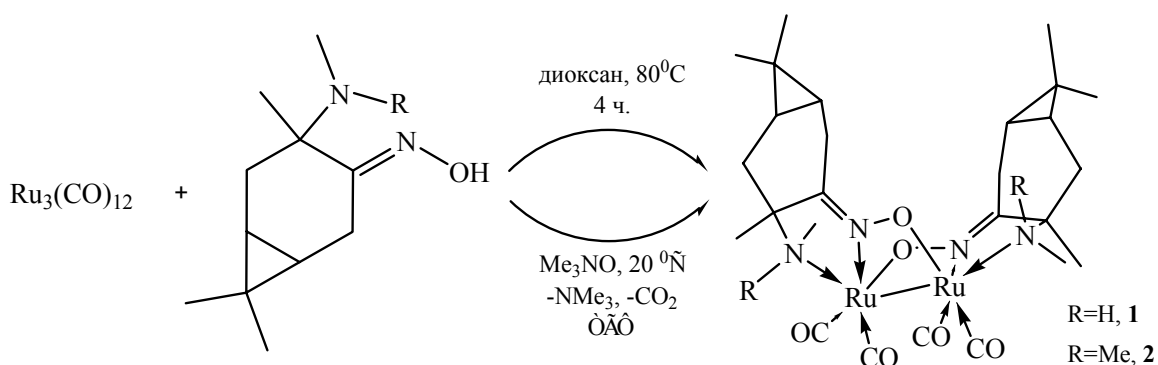
# БИЯДЕРНЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С $\alpha$ -АМИНООКСИМНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРАНА

Шабалина И.Ю.

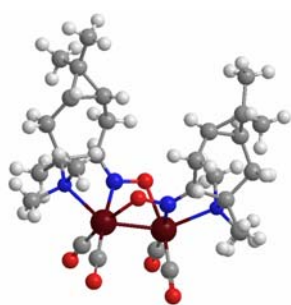
*Новосибирский государственный университет*

Наличие нескольких близко расположенных металлоцентров в кластерных комплексах приводит к тому, что процессы координации и активации органических соединений в них зачастую кардинально отличаются от таковых в моноядерных соединениях, что делает соединения перспективными для катализа. С этой точки зрения особый интерес представляют комплексы, в которых возможно создание свободного координационного места для координации субстрата.

Нами были проведены реакции 2-NMeR,3- $\alpha$ -NOH карана (где R=H, Me) с  $Ru_3(CO)_{12}$ . В обоих случаях реакция протекает с образованием одного основного продукта.



Структура продукта **2** установлена с помощью РСА. Это биядерный кластер с



$\mu_2, \kappa^3$  координацией лиганда. Оксимная группа лиганда координирована в виде мостика на двух атомах металла, дополнительно к каждому атому рутения координируется азот аминогруппы, замыкая таким образом хелатный пятичленный цикл. Структура продукта **1** аналогична, что следует из анализа ИК- и ЯМР-спектров продуктов.

Проведена реакция соединения **2** с монооксидом углерода. Продукт реакции устойчив только в атмосфере CO. Вероятнее всего, происходит декоординация азота аминогруппы и обратимое присоединение CO атомом рутения. Сам факт протекания такого процесса очень важен, т.к. указывает на возможные каталитические свойства этого соединения.

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $\text{Hg}_4\text{AsI}_5$

<sup>1</sup>Шестимерова Т.А., <sup>1</sup>Оленева О.С., <sup>1</sup>Оленев А.В., <sup>2</sup>Дикарев Е.В., <sup>1</sup>Шевельков А.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>Университет Олбани Химический факультет, Олбани, США

Пниктидгалогениды элементов 12 группы представляют собой обширное семейство соединений, обладающих разнообразным кристаллическим и электронным строением и, соответственно, различными свойствами. Строение пниктогенного фрагмента непосредственно связано с формальной степенью окисления атомов пниктогена, что, в свою очередь, взаимосвязано со стехиометрией и структурой соединений, поэтому фазы, содержащие один и тот же анион элемента пятнадцатой группы, зачастую имеют одинаковый состав и близкие структуры.

В настоящей работе мы описываем синтез, кристаллическое и электронное строение нового пниктидгалогенида ртути  $\text{Hg}_4\text{AsI}_5$ , содержащего одноатомный анион  $\text{As}^{3-}$  и имеющего новый тип кристаллической структуры. Соединение  $\text{Hg}_4\text{AsI}_5$  кристаллизуется в пространственной группе  $Cmca$  ( $a = 11.927(1)$ ,  $b = 12.128(1)$ ,  $c = 19.766(3)$  Å и  $Z = 8$ ) и имеет слоистую структуру. Слои, повторяющиеся вдоль оси  $c$ , образованы чередованием тетраэдров  $\text{AsHg}_4$  и архимедовых антипризм  $\text{IHg}_8$ , связанных через общие ребра, и ограничены концевыми атомами йода, которые образуют короткую связь Hg-I с каждым атомом ртути. Связь между слоями обеспечивается слабыми взаимодействиями между концевыми атомами йода. Зонные расчеты, проведенные в приближении теории функционала плотности, и анализ орбитальных вкладов подтверждают наличие очень слабого взаимодействия между атомами йода соседних слоев и указывают на наличие существенного взаимодействия между атомами ртути и атомом йода в центре архимедовой антипризмы. Кроме того, на этом атоме йода существует существенный отрицательный заряд, равный  $-0.5$ . Таким образом, в соединении можно выделить не связанные друг с другом кластеры  $[\text{AsHg}_4\text{I}_4]^+$ , которые чередуются с ионами  $\Gamma^-$ , и новое соединение следует записать формулой  $[\text{AsHg}_4\text{I}_4]\Gamma^-$ .

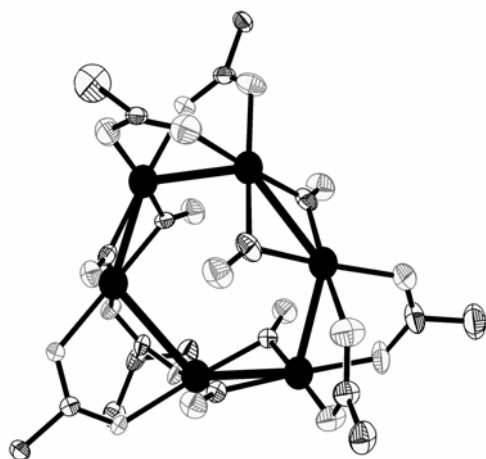
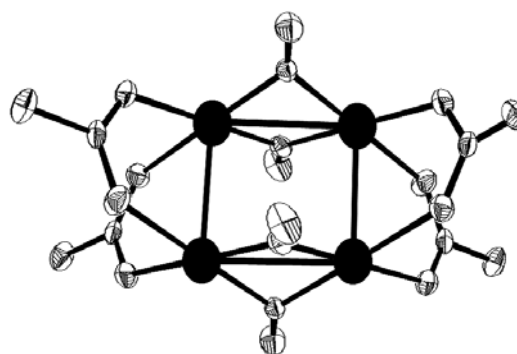
## КАРБОНИЛКАРБОКСИЛАТНЫЕ КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ(I):

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРЕ

Шишилов О.Н., Стромнова Т.А., Дайнеко М.В., Чураков А.В., Сахаров С.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

Новые кластеры состава  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-OCOR})_2]_n$  (**I**,  $\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Pr}^i, \text{Bu}, \text{Bu}^i, \text{CMe}_3, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ;  $n = 2$  или  $3$ ) были получены по реакции  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OSOCCH}_3)_4$  с соответствующими карбоновыми кислотами [1]. Согласно данным ИК-спектроскопии все комплексы содержат мостиковые карбонильные и карбоксилатные группы. Таким образом, частица  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-OCOR})_2]$  является строительным блоком для всех полученных соединений. Кластеры **II** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{CMe}_3$ ), согласно данным РСА, имеют плоский циклический металлоостов с расположенными поочередно парами мостиковых карбонильных и карбоксилатных лигандов. Кластеры **II** ( $\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Cl}$  и  $n = 2$ ) имеют прямоугольный металлоостов, а кластеры **III** ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{CMe}_3$  и  $n = 3$ ) имеют металлоостов в виде правильного шестиугольника (вид кластеров приведен на рис.). Состав полученных кластеров позволяет предположить, что формальная степень окисления палладия остается такой же, как и



в исходном соединении (+1). Вероятно, различия в структуре и ядерности получаемых кластеров обусловлены стерическим эффектом заместителя в карбоксилатной группе. Методами ИКС и ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  изучено поведение кластеров в бензольном растворе. Установлено, что в растворе присутствуют карбонильные и карбоксилатные группы одного типа, т.е. кластеры либо не изменяются, либо

диссоциируют на фрагменты меньшей ядерности одного типа.

## О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Mn(II) С КОЙЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Щетинина К.Н.

*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент*

Нами изучены комплексные соединения ацетилацетоната (АсАс), хлорида, ацетата Mn(II) с койевой кислотой (КК) в водных растворах. Интерес к комплексным соединениям подобного типа объясняется тем, что β-дикетоны являются хорошими комплексообразующими веществами благодаря их способности к кето-енольной перегруппировке.

Марганец (II), проявляя переменную валентность, в зависимости от условий проведения реакции, может образовывать аддукты переменного состава. Катион Mn(II) обладая наполовину заполненной 3d-орбиталью проявляет большую устойчивость. Соединения его сильно парамагнитны и окрашены в розовый цвет.

Методом спектрофотометрии было изучено комплексообразование хлорида, ацетата и ацетилацетоната Mn(II) с койевой кислотой в водных растворах в диапазоне 270-350 нм. Проведенные предварительные исследования зависимости окраски раствора от времени и pH показали, что наиболее устойчивое состояние соответствует pH = 4-5. Сильные изменения растворов происходят при pH > 7. Для исследования процесса комплексообразования нами сняты спектры растворов при постоянной концентрации металла и переменной - лиганда. Определение состава и устойчивости комплексов проводили, используя метод насыщения, а расчет состава и константы проводили методом Бабко и графическими методами Фостера и Шнайдера. Установлено, что во всех изученных системах образуются соединения состава 1:1 и 1:2. Константы устойчивости в водных растворах для изученных систем Mn(II) с койевой кислотой невелики по сравнению с константами устойчивости комплексов двухвалентных катионов Fe(II) и Cu(II). Причина этого заключается в том, что ион Mn(II) самый крупный из них и энергия стабилизации в поле лигандов для комплекса Mn(II) равна нулю. С ацетат- и ацетилацетонат-анионами Mn(II) образует нейтральные частицы в то время как хлорид-анионы образуют большие заряженные агрегаты, что создает стерические затруднения в процессе комплексообразования.

Наиболее прочный комплекс получился, как мы и предполагали, для ацетилацетоната марганца (II). Молярная электропроводность, для этой системы имеет значение  $385 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , что позволило нам предположить следующий процесс диссоциации:  $[\text{Mn}(\text{AA})_2(\text{KK})_2] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{AcAc} + 2\text{KK}^-$ .



## Отделение "Органическая химия"

### Состав жюри:

<b>Болесов И.Г.</b>	профессор, д.х.н. – председатель
<b>Ненайденко В.Г.</b>	профессор, д.х.н. – зам. председателя
<b>Мажуга А.Г.</b>	мл. науч. сотр., к.х.н. – секретарь
<b>Вацадзе С.З.</b>	ст. науч. сотр., к.х.н.
<b>Демьянович В.М.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Ивченко П.В.</b>	ст. науч. сотр., к.х.н.
<b>Кабачник М.М.</b>	доцент, к.х.н.
<b>Кузнецова Т.С.</b>	вед. науч. сотр., д.х.н.
<b>Лебедев А.Т.</b>	профессор, д.х.н.
<b>Леменовский Д.А.</b>	профессор, д.х.н.
<b>Милаева Е.Р.</b>	вед. науч. сотр., д.х.н.
<b>Нифантьев И.Э.</b>	профессор, д.х.н.
<b>Сергеев Н.М.</b>	вед. науч. сотр., д.х.н.
<b>Устынюк Ю.А.</b>	профессор, д.х.н.

# СИНТЕЗ НОВЫХ АУРОФИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ГРУППИРОВКИ

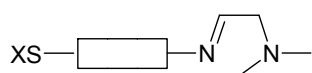
Алексеев А.С., Мажуга А.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В 1980-х годах была установлена способность тиолов и дисульфидов образовывать самоорганизующиеся монослои (СОМ) на поверхности металлического золота, например, путём адсорбции из раствора. Организованные тонкие органические пленки потенциально могут обладать широким кругом полезных свойств, связанных с транспортом заряда, фотохимической активностью, сверхпроводимостью и биологической активностью.

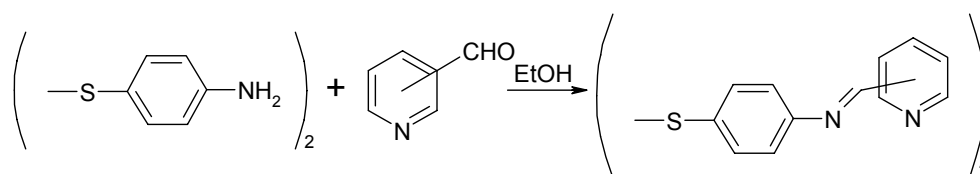
Задачей настоящей работы является синтез серосодержащих лигандов, включающих дополнительно хелатирующую азот-содержащую группировку, способную координировать атом переходного металла.

Нами были синтезированы и исследованы соединения общего вида

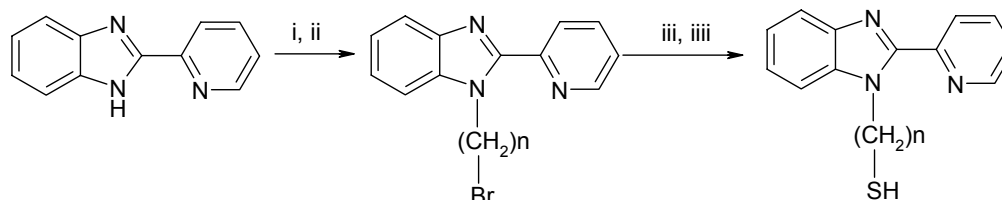


XS=RS-, HS-, где XS – это тиольная или дисульфидная группа.

Производные 4-[(Пиридилметил)амино]тиофенола, относящиеся к лигандам первого типа получали из пиридинкарбальдегидов и 4,4'-бис(аминофенил)дисульфида:



Лиганды второго структурного типа получали по реакции алкилирования бензимидазола дибромалканами:



i: NaH, ДМФА; ii: Br-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Br; iii: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MeOH; iiiii: I<sub>2</sub>.

Структура всех полученных соединений подтверждена методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, а индивидуальность - методом тонкослойной хроматографии.

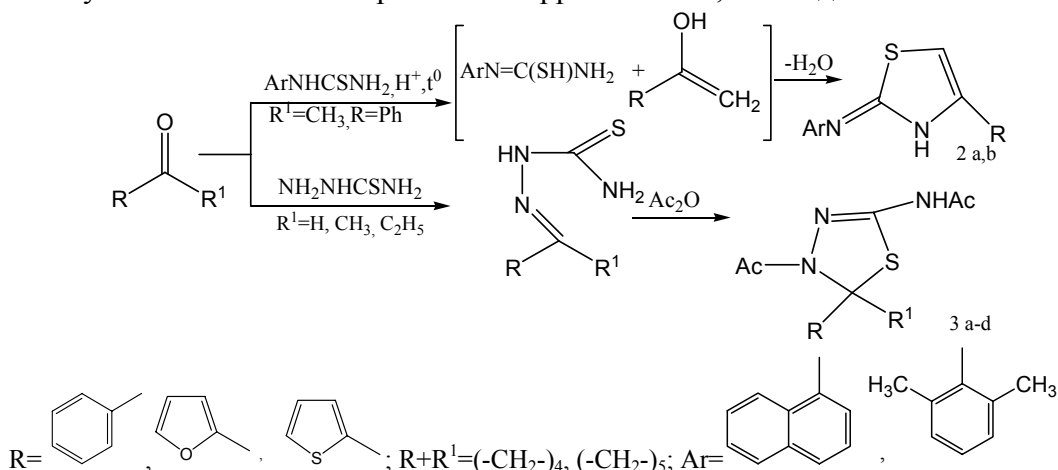


# СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ТИАПИРРОЛИНОВОГО И ТИАДИАЗОЛИНОВОГО РЯДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИОКАРБАМИДОВ

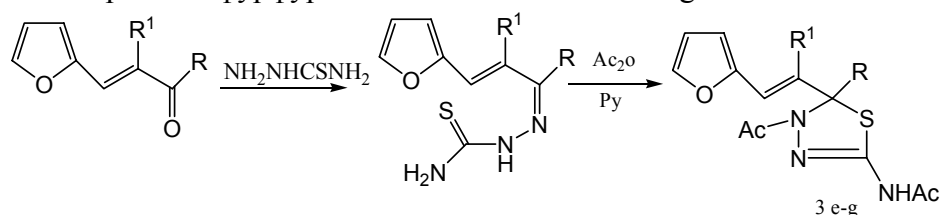
Аниськов А.А., Воронов И.И.

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

Ранее нами сообщалось о синтезе гидрированных азинов при взаимодействии непредельных карбонильных соединений с тиокарбамидами в условиях микроволновой активации [1]. В продолжение этих исследований нами изучены реакции циклоконденсации насыщенных и  $\alpha,\beta$ -непредельных оксосоединений в условиях основного и кислотного катализа, приводящие к получению соединений тиазоловых рядов. Модификация методики [2] позволила расширить препаративные возможности реакции, что привело к увеличению выхода целевых продуктов до 87% и получению неизвестных ранее тиапирролинов 2 а,b и тиadiaзолинов 3 а-d.



Показано, что циклоконденсация тиосемикарбазонов фурфурилиденкетонров осуществляется с сохранением кратной связи и приводит к образованию неизвестных ранее 2-фурфурилидентиадизолинов 3 е-g



$R = CH_3; R^1 = H, CH_3; R+R^1 = (-CH_2)_4.$

Состав и строение соединений 2,3 установлены методами элементного анализа, ИК, и ПМР спектроскопии.

1. Сазонов А.А., Аниськов А.А., Воронов И.И. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005», М: Изд-во МГУ. 2005. т 1. с 134.
2. Liu H.L., Li Z., Anthousen T. *Molecules*, 2000. v.5, p.1055-1062

## N-МЕТИЛ(2-ХИНОЛИЛ)ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИН[60]

Апенова М.Г.

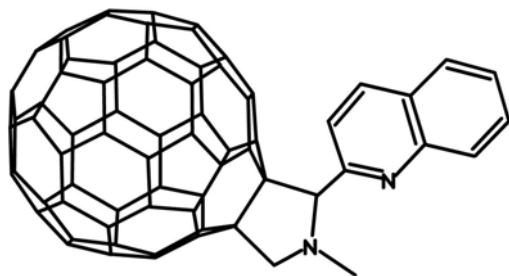
*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Особое внимание исследователей привлекает возможность использования самых разнообразных методов функционализации фуллереновой сферы с целью получения новых перспективных материалов, обладающих уникальными биологическими и технологическими свойствами. Будучи электронодефицитным полиеном, фуллерен  $C_{60}$  проявляет склонность к реакциям радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения. Особенно перспективным в плане функционализации фуллереновой сферы являются разнообразные реакции  $[2+n]$ -циклоприсоединения.

Среди наиболее успешных работ, посвященных функционализации  $C_{60}$  различными органическими заместителями, опубликованных в последние годы, являются работы, использующие 1,3-диполярное циклоприсоединение азометинилидов, приводящее к образованию фуллеропирролидинов. Этот метод назван в литературе реакцией Прато [1].

Одной из задач настоящей работы было получение соединения подобного типа для последующего исследования его биологической активности. В эксперименте были использованы  $C_{60}$ , саркозин (N-метилглицин) и 2-формилхинолин. Кипячение раствора саркозина, фуллерена и альдегида в толуоле в течение 6 ч привело к образованию с выходом более 50% N-метил(2-хинолил)фуллеропирролидина (см. рис.).

Полученный фуллеропирролидин был исследован методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии МАЛДИ,  $^1H$  ЯМР.



1. Maggini M., Scorrano G., Prato M., J. Am. Chem. Soc., **115** (1993), 9798.

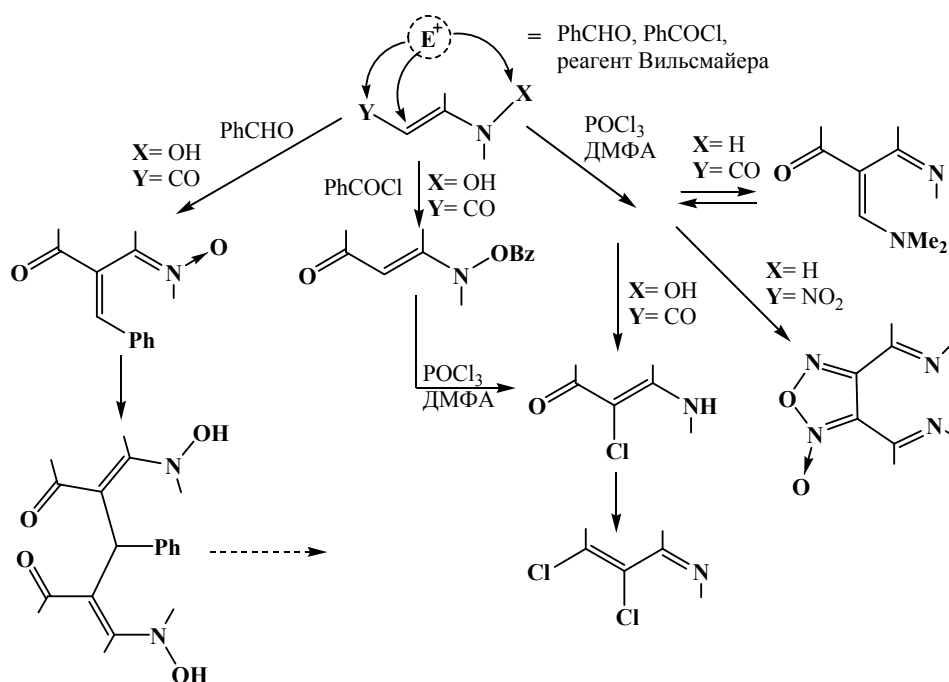
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНГИДРОКСИЛАМИНОКЕТОНОВ И РОДСТВЕННЫХ ЕНАМИНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

<sup>1</sup>Беккер К.С., <sup>2</sup>Рощупкина Г.И.

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Сопряженные енамины с функциональными группами у атомов углерода и (или) азота могут вступать во взаимодействие с электрофильными реагентами по различным направлениям. В настоящей работе изучено взаимодействие эндо- и экзоциклических энгидроксиламинокетонов, енаминокетонов и нитроенамина с некоторыми электрофильными реагентами. Отметим, что в молекуле изученных енаминокетонов одновременно присутствует нитроксильная группа, что могло обеспечить применение полученных соединений в качестве парамагнитных лигандов.



Показано, что при взаимодействии энгидроксиламинокетонов, ряда пирролин-1-оксида, с бензальдегидом образуются продукты конденсации альдольного и/или кротонового типа и их последующего присоединения по Михаэлю и окисления. При взаимодействии эндо- и экзоциклических производных β-оксонитронов с реагентом Вильсмайера происходит не формилирование, а хлорирование. Реакция Вильсмайера с енаминокетонами, как было обнаружено, является обратимой и приводит к образованию диметиламинотетразамещенных продуктов. В случае нитроенамина продуктом реакции является производное фураксана.

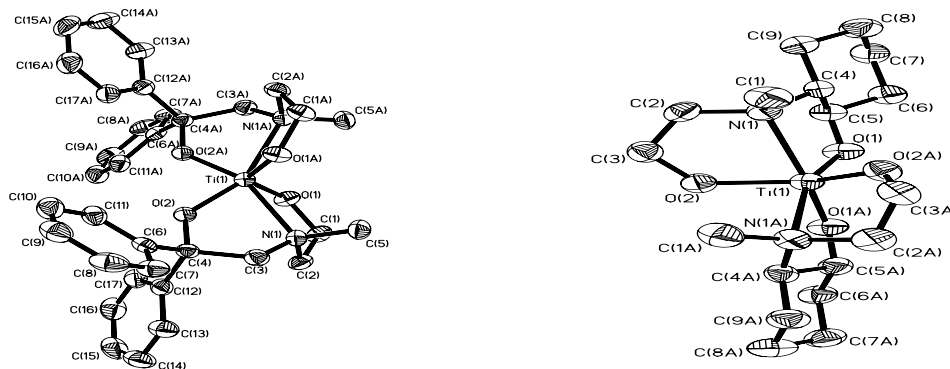
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА(IV) НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДИАЛКАНОЛАМИНОВ

Зайцев К.В., Бермешев М. В.

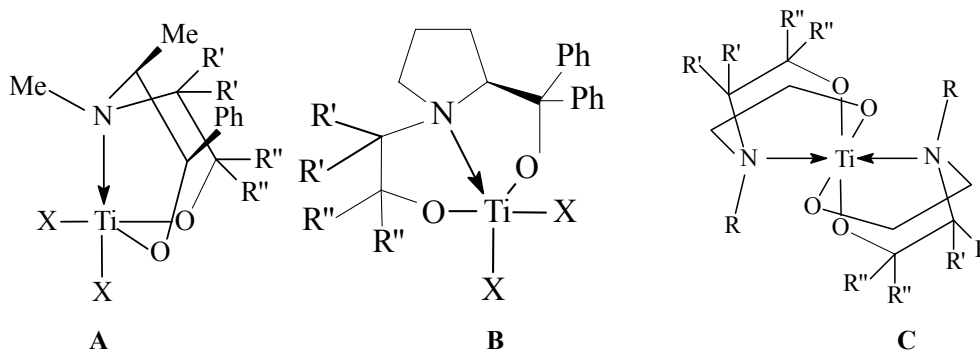
МГУ им. М.В. Ломоносова

Известно, что тетраалкоксиды титана находят широкое применение в качестве катализаторов различных органических процессов [1]. Обычно производное титана оптически неактивно, а стереохимия продуктов определяется структурой органического лиганда, который в процессе реакции образует комплекс с  $Ti(OR)_4$ . По нашему мнению, перспективными лигандами для создания новых устойчивых каталитически активных систем на основе титана могут быть замещенные диалканоламины. Нами была получена серия комплексов типа спиро-бис-титаноканов (С), ряд из которых изучен методом РСА. Выявлена каталитическая активность данных соединений в реакции Абрамова.

Несомненный интерес представляет разработка энантиоселективного варианта



данной реакции, в которой используются хиральные диалканоламины. Мы синтезировали и исследовали оптически активные диалканоламины, исходя из пролинола и эфедрина, а также комплексы титана на их основе – диизопропоксититаноканы (А, В, где  $X=O^iPr$ ) и спиро-бис-титаноканы (С).



$R' = H, R'' = Me;$   
 $R' = H, R'' = Ph;$   
 $R' = R'' = Ph.$

$X = O^iPr$

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С ДИАЗОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

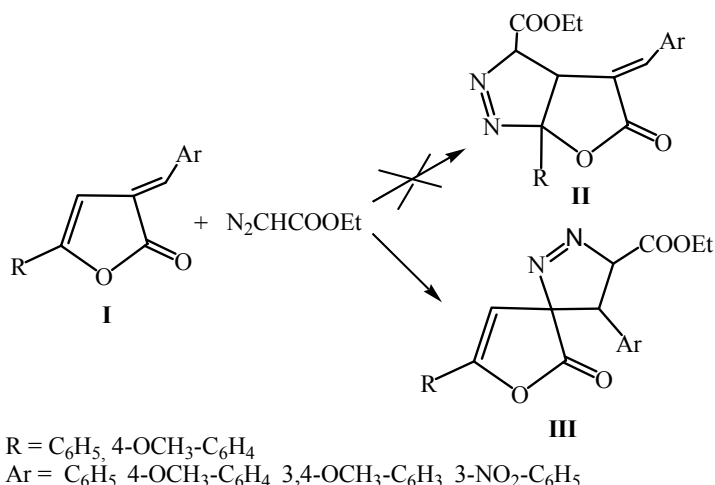
Бурухина О.В., Камнева И.Е.

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

Пятичленные карбонилсодержащие О, N-гетероциклы, их арилиденные и этилиденные производные занимают одно из центральных мест в органической химии как в теоретическом, так и в прикладном аспектах. Они являются многоцентровыми соединениями, ценными субстратами в синтезе разнообразных али- и гетероциклических соединений, позволяют направленно переходить к соединениям заданного строения.

Принимая во внимание наличие в 3-арилиден-3Н-фуран-2-онах (I) нескольких C=C связей, интересным было проведение реакции присоединения диазоалканов с образованием пиразолоновых структур.

Нами была проведена реакция с диазоуксусным эфиром. Взаимодействие проводилось при температуре  $-5-10^{\circ}\text{C}$ .



Можно было ожидать присоединения диазоуксусного эфира по двойной связи фуранового кольца с образованием конденсированной структуры (II), либо по экзоциклической C=C связи, с образованием продуктов (III).

На основании данных квантово-химических расчетов, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии сделан вывод о направлении реакции, показано что присоединение диазоуксусного эфира осуществляется по активированной этиленовой связи еновой системы, что приводит к образованию спиропиразола (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-32196).

## РЕАКЦИЯ РАСКРЫТИЯ 1,2-ЭПОКСИДОВ ТРИНИТРОМЕТАНОМ

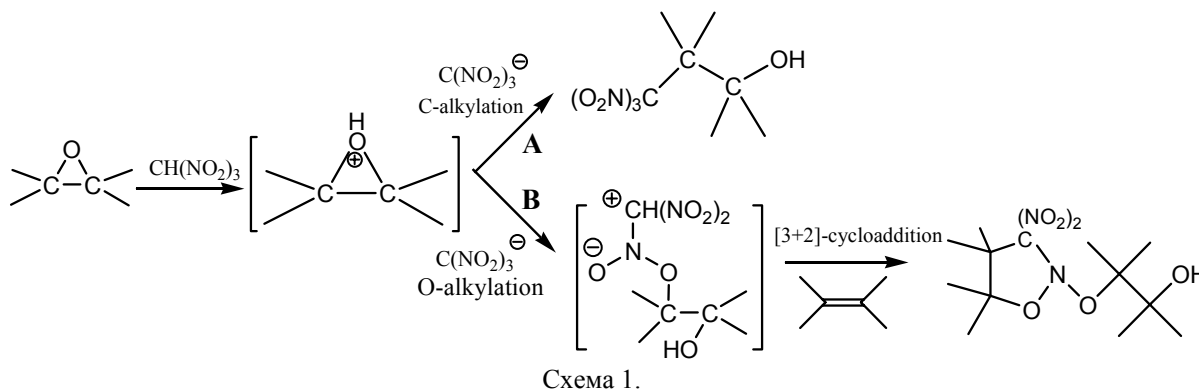
Волкова Ю.А., Иванова О.А., Будынина Е.М., Аверина Е.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Продолжением наших исследований в области химии полинитрометанов является изучение взаимодействия тринитрометана с оксиранами. Известно, что реакция раскрытия 1,2-эпоксидов – традиционный путь введения в молекулу субстрата функциональных групп. Ранее, при изучении реакции полинитрометанов с непредельными соединениями мы нашли, что тринитрометильный анион проявляет амбидентный характер, выступая в зависимости от природы субстрата как С- или О-нуклеофил [1]. В связи с этим, целью данной работы явилось изучение двух возможных направлений взаимодействия эпоксидов с тринитрометаном (схема 1):

а) С-алкилирование оксониевого катиона (путь **A**) с образованием  $\gamma$ -тринитропропанолов (двухкомпонентная реакция);

б) О-алкилирование оксониевого катиона (путь **B**) с генерированием нитронового эфира, который в присутствии алкена вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с образованием 3,3-динитроизоксазолидинов (трехкомпонентная реакция).



Мы показали возможность реализации этих конкурентных направлений. При проведении реакции 1,2-эпоксидов стирола и п-бромстирола с тринитрометаном в диоксане образуются продукты С-алкилирования – тринитропропанолы. Взаимодействие окиси циклогексена с тринитрометаном в присутствии олефинов с электронодонорными группами приводит к синтезу изоксазолидинов смешанного строения.

1. Е.Б. Аверина, Е.М. Будынина, О.А. Иванова, Ю.К. Гришин, С.М. Гердов, Т.С. Кузнецова, Н.С. Зефирова. Трехкомпонентные реакции тетранитрометана с олефинами Журнал Органической Химии, 2004, N 40, с. 186-198

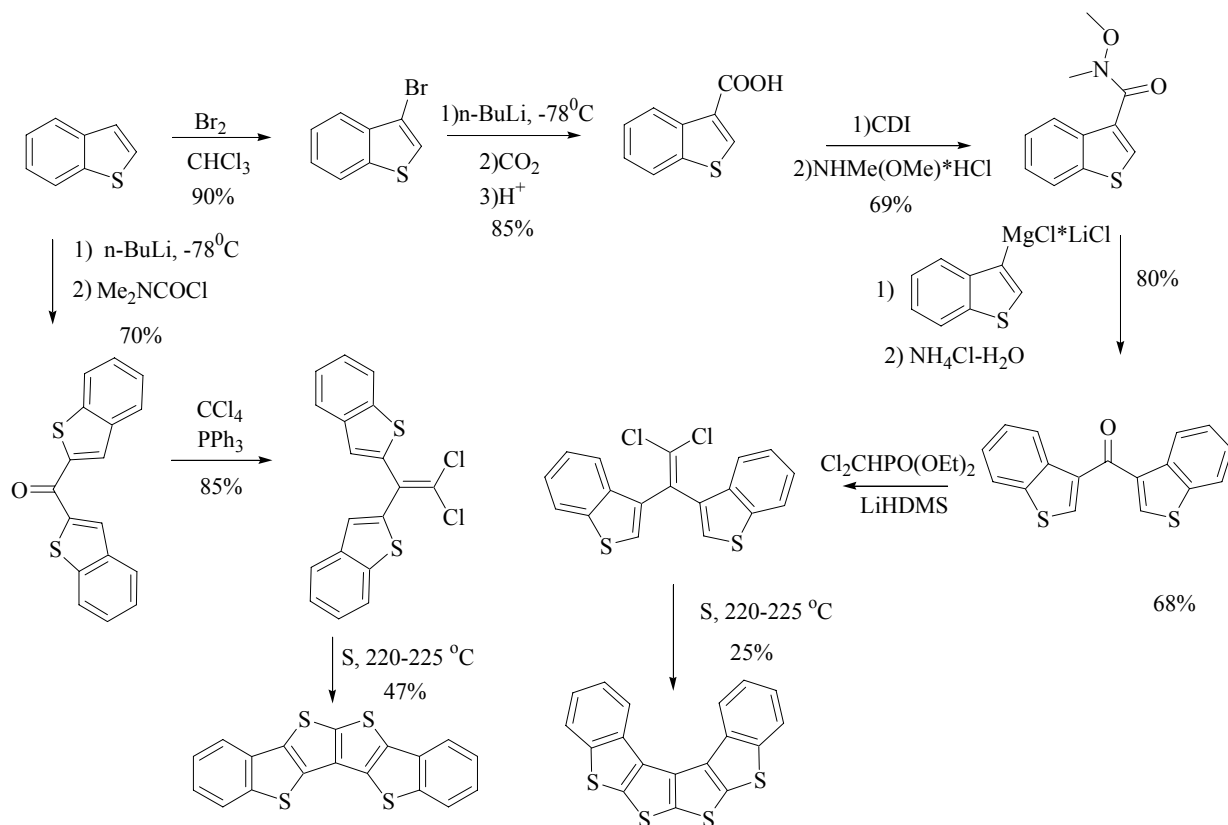
# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ОЛИГОТИОФЕНОВ

Вшивенко С.С.

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

Конденсированные тиофеновые системы представляют большой интерес благодаря их интересным электронным и оптическим свойствам. К сожалению, в настоящее время не существует эффективных методов синтеза подобных соединений, либо они являются крайне трудоемкими и многостадийными. Поэтому разработка новых эффективных методов получения конденсированных олиготиофенов – актуальная задача.

Нами предложен простой новый метод синтеза конденсированные олиготиофенов нагреванием диарилдихлоралкенов с серой. Используя в качестве исходного соединения доступный бензотиофен, были получены изомерные 1,1-дибензотиенил-2,2-дихлорэтен, которые были превращены в конденсированные системы содержащие 4 тиофеновых и 2 бензольных кольца. Данный метод, благодаря доступности исходных соединений и эффективности превращений, открывает широкие возможности синтеза тиофеновых гелиценов, а также их линейных аналогов.

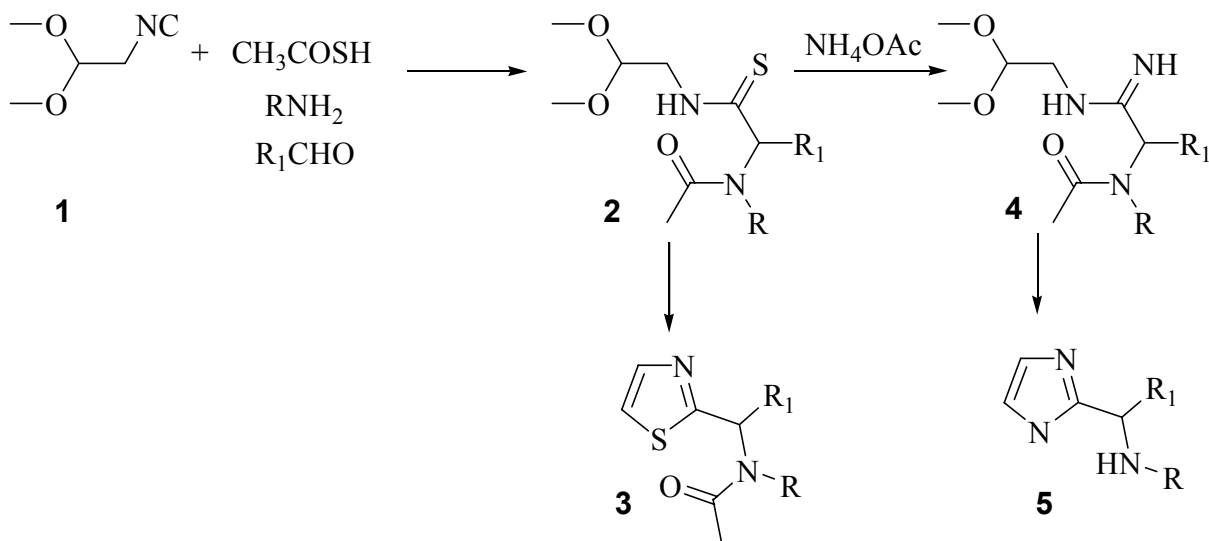


# СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ УГИ

Гулевич А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Многокомпонентная конденсация Уги - современный эффективный метод органического синтеза и комбинаторной химии. Проведение реакции Уги с так называемыми “бифункциональными” изонитрилами с последующей модификацией позволяет провести синтез широкого круга гетероциклических систем. Интересным субстратом для подобных превращений является 2-изоциано-1,1-диметоксиэтан **1**, содержащий изонитрильную и защищенную карбонильную группу. Проведение четырехкомпонентной конденсации с участием **1** и тиоуксусной кислоты позволяет создать производное **2**, которое может быть использовано для синтеза различных гетероциклов. Недавно был предложен синтез тиазолов **3** на основе изонитрила **1** [1]. В нашей работе разработан новый метод синтеза замещенных имидазолов **5**. Производные имидазола, содержащие аминоалкильный фрагмент представляют большой интерес для медицинской химии и химии биологически активных соединений.



Нами была разработана эффективная методика синтеза тиоамидов **2**, и их последующих превращений в амин **4** и имидазол **5**. Исследованы возможности и ограничения метода.

1. Kazmaier U., Ackerman S. A straightforward approach towards thiazoles and endothiopeptides via Ugi reaction // *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3184-3187.



# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ СИЛИЛГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

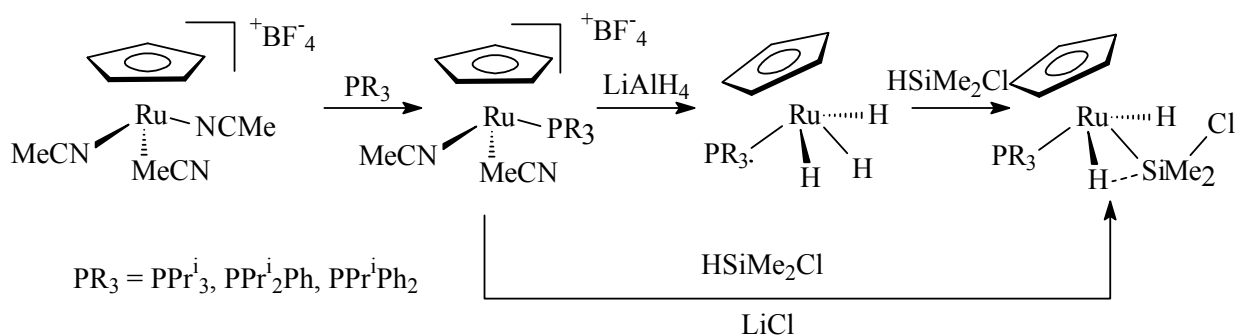
Гуцуляк Д.В., Осипов А.Л.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последнее время большое внимание уделяется изучению неклассических взаимодействий в силилгидридных комплексах переходных металлов, что объясняется возможностью использования таких соединений в качестве удобных моделей интермедиатов ряда промышленно важных реакций [1,2].

Несколько лет назад на примере силилгидридных комплексов переходных металлов был открыт новый тип неклассического взаимодействия, получивший название «межлигандное гипервалентное взаимодействие» (МГВ) [3]. Согласно концепции МГВ, сила взаимодействия должна зависеть от основности гидроксида, которая, в свою очередь, определяется лигандным окружением металла. В данной работе была поставлена задача произвести поиск взаимосвязи между строением лигандной оболочки и возможным наличием МГВ и, тем самым, экспериментально проверить принцип МГВ.

Для решения поставленной задачи были разработаны эффективные методы получения целевых силилгидридных комплексов:



Была получена вся серия полусэндвичевых комплексов. Все полученные комплексы были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а для моносилдигидридных комплексов также был проведен рентгеноструктурный анализ. На основе структурных данных моносилдигидридных производных был сделан вывод о наличии МГВ типа  $\text{RuH}\cdots\text{SiCl}$ . Показано, что увеличение донорной способности фосфиновых лигандов приводит к увеличению силы межлигандного взаимодействия.

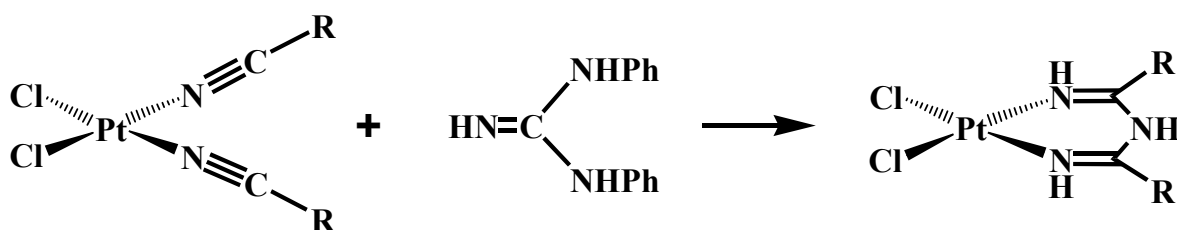
1. Crabtree R. H. // *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95.
2. Schubert U. // *Adv. Organomet. Chem.*, **1990**, 30, 151.
3. Nikonov G. I. // *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 635, 24.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ЦИС*-НИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С 1,3-ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ И 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛГУАНИДИНОМ

Гущин П.В., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.

*Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета*

Нами установлено, что 1,3-дифенилгуанидин  $\text{HN}=\text{C}(\text{NHPH})_2$  выступает в качестве аммиак-сшивающего реагента двух соседних нитрилов в *цис*-нитрильных комплексах платины(II) *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$ :



Так, реакция *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$  с 1,3-дифенилгуанидином в мольном соотношении 1:2 протекает в течение 10–30 мин при температуре 20–25 °С в ацетонитриле (R = Me), в пропионитриле (R = Et) или в дихлорметане (R = CH<sub>2</sub>Ph) с образованием имидоамидинового комплекса  $[\text{PtCl}_2\{\underline{\text{N}}\text{H}=\text{C}(\text{R})\text{NHC}(\text{R})=\underline{\text{N}}\text{H}\}]$ . В свою очередь реакция аммиака с *цис*-нитрильными комплексами  $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$  протекает с образованием продукта замещения хлоридных лигандов и присоединения к нитрилам  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\underline{\text{N}}\text{H}=\text{C}(\text{R})\text{NH}_2\}_2]\text{Cl}_2$ .

Реакция *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$  с 1,1,3,3-тетраметилгуанидином  $\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  в мольном соотношении 1:2 в течение 10 мин в ацетонитриле (R = Me) или в пропионитриле (R = Et) протекает иначе и приводит к образованию иминоккомплексов *цис*- $[\text{PtCl}_2\{\underline{\text{N}}\text{H}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$  в результате присоединения гуанидина к нитрильным лигандам.

Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (элементный анализ, FAB<sup>+</sup> масс-спектрометрия, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}), а их строение в твердой фазе изучено с помощью метода РСтА. В докладе будут обсуждаться возможные механизмы протекания процесса “аммиачной сшивки”, а также для сравнения будут рассмотрены реакции гуанидинов  $\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  и  $\text{HN}=\text{C}(\text{NHPH})_2$  с комплексами *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$ .

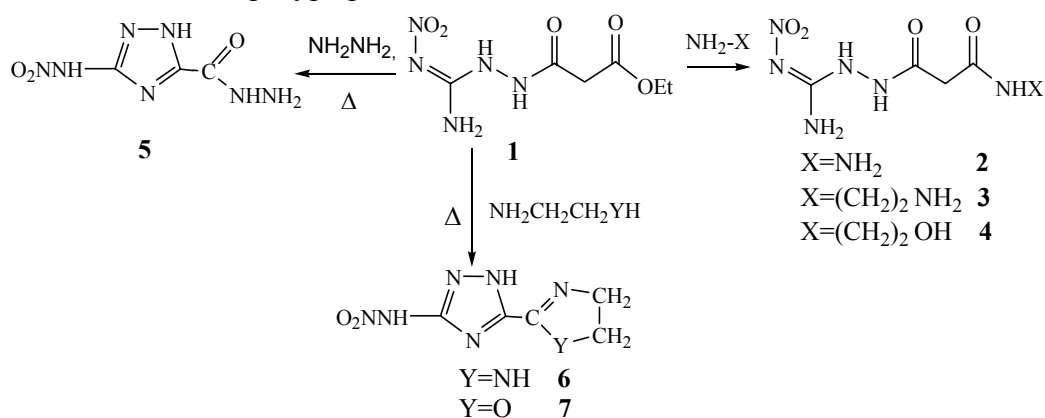
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32065, 06-03-90901 и 05-03-32140).

# N-(2-НИТРОГУАНИДИНО)АМИДЭТИЛОКСАЛАТ В РЕАКЦИЯХ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Дмитриева М.О., Ефимова Т.П., Новикова Т.А.

Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена

Полиазотистые нитросоединения привлекают внимание ввиду многообразия их практического применения в различных областях науки и техники. Так, они используются в технике как взрывчатые вещества и компоненты ракетных топлив. Широкое применение они находят в медицине - в их ряду найдены вещества, обладающие противотуберкулезными и противосудорожными свойствами. Нами был разработан препаративно удобный метод синтеза нового представителя ацилзамещенного аминонитрогуанидина [1]. В основе метода лежит конденсация моногидразида щавелевой кислоты с 1-метил-2-нитро-1-нитрозогуанидином, в результате которого был получен N-(2-нитрогуанидино)амидэтилоксалат (**1**). Было изучено поведение синтезированного соединения (**1**) в реакциях с азотсодержащими мононуклеофилами [2]. Продолжая работу в этом направлении было исследовано взаимодействие N-(2-нитрогуанидино)амидэтилоксалата (**1**) в реакциях с азотистыми бинуклеофилами; проводилось варьирование реагентов, их концентрация, а также длительность и температура реакции.



Строение синтезированных соединений было подтверждено данными физико-химических методов и с помощью химических превращений, а именно были получены соответствующие гидразоны соединений (**2**, **5**) с п-диметиламинобензальдегидом.

Список литературы:

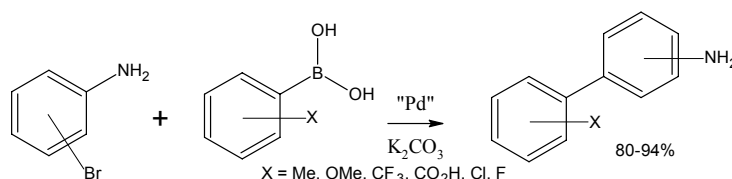
- Новикова Т.А., Метелкина Э.Л., Ефимова Т.П., Берестовицкая В.М. ЖОрХ. 2004, 40, 1257.
- Новикова Т.А., Метелкина Э.Л., Ефимова Т.П., Берестовицкая В.М. ЖОрХ. 2004, 40, 622.

# КОМПЛЕКСЫ PdCl<sub>2</sub> С N-ЛИГАНДАМИ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ СУЗУКИ И ХЕКА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

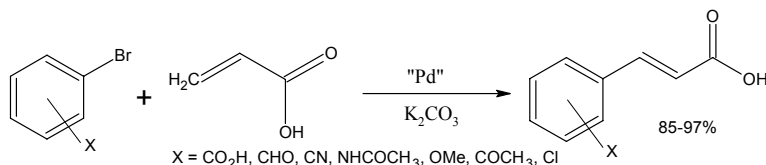
Евдокимов Д.В., Бумагин Н.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, [butagin@org.chem.msu.su](mailto:butagin@org.chem.msu.su)

Катализируемые палладием реакции арилгалогенидов с арилборными кислотами (ре-акция Сузуки) и олефинами (реакция Хека) стали в настоящее время стандартными и широко используемыми в органическом синтезе методами образования новой связи углерод-углерод (1, 2). Нами найдено, что комплексы PdCl<sub>2</sub> с аминопиридинами являются активными катализаторами реакций Сузуки арилборных кислот с арилбро-мидами. Новые катализаторы по активности превосходят комплексы палладия с PPh<sub>3</sub> и dppf, а также безлигандный палладий (PdCl<sub>2</sub>). На примере реакций с броманилина-ми исследовано влияние природы растворителя, основания, температуры и количества катализатора на выход продукта кросс-сочетания. Наиболее высокие выходы получены в водном этиленгликоле в присутствии 0.2 мол% гидрофобного комплекса PdCl<sub>2</sub>·2(4-н-октиламинопиридин). Продолжительность реакции при 100°C не превышает 10-15 минут.



Показано, что водорастворимый комплекс PdCl<sub>2</sub>·2(DMAP) является активным катализатором реакции Хека акриловой кислоты с арилгалогенидами в воде или водном этилен-гликоле при 100°C. Каталитическая активность катализатора изменяется от 200 до 15000 циклов в час (от 2 мин до 1.5 ч; 0.2-0.3 мол % катализатора). Выходы замещённых коричных кислот составляют от 85 до 97% при сравнительно простой методике выделения. Используемый метод позволяет получать коричные кислоты с такими заместителями, как CO<sub>2</sub>H, CHO, CN, NHAc, OH, OMe, Ac и др.



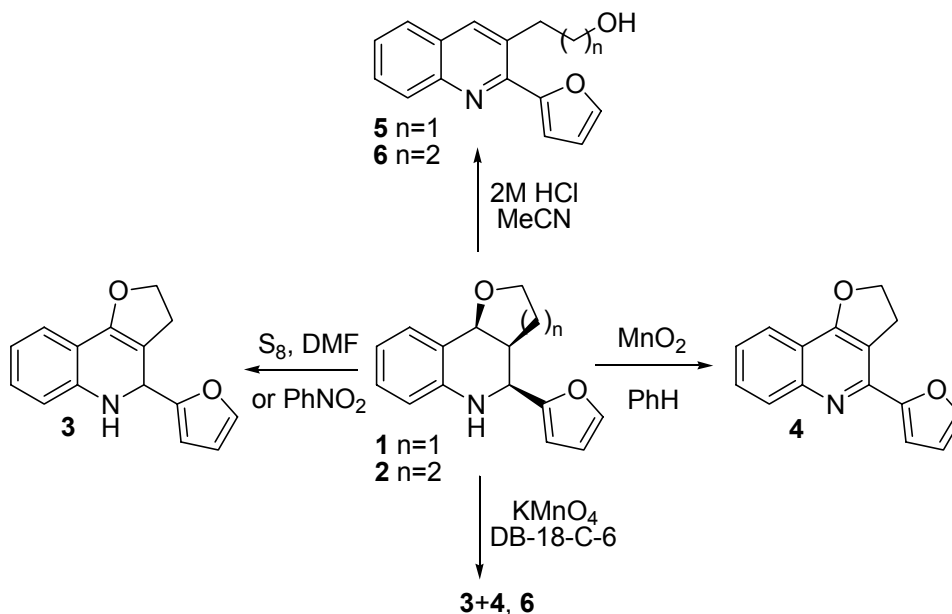
1. A.Suzuki, J Organomet. Chem. 1999, 576, 147.
2. I. P.Beletskaya, A. V. Cheprakov, Chem. Rev. 2000, 100, 3009.

# ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФУРО- И ПИРАНОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ФУРИЛЗАМЕЩЁННЫХ ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ

Зайцев В. П., Орлова А. А., Михайлова Н. М., Слущкий С.А.

*Российский университет дружбы народов*

Изучены особенности окисления фурилзамещённых тетрагидрохинолинов полученных по реакции Поварова [1–3]. Кипячение фуротетрагидрохинолина **1** в нитробензоле или смеси ДМФА с серой приводит к специфическому дегидрированию связи C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> хинолинового фрагмента. Хинолин **4** образуется при взаимодействии амина **1** с оксидом марганца (IV). Окисление тетрагидрохинолинов **1,2** в кислых условиях [4] приводит к расщеплению фуранового цикла с образованием хинолинов **5,6**. Взаимодействие хинолина **1** с KMnO<sub>4</sub> в присутствии дибензо-18-крауна-6 [5] даёт смесь дигидрохинолина **3** (49%) и хинолина **4** (3%). Тетрагидрохинолин **2** в тех же условиях дегидрируется до хинолина **6** (37%).



1. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1963**, 2039.
2. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Р.А. Караханов, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1964**, 179.
3. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1965**, 2164.
4. B. Crousse, J.-P. Vegue, D. Bonnet-Delpon, *J.Org.Chem.*, **2000**, 65, 5005.
5. Varlamov A.V., Zubkov F.I., Chernyshev A.I., Lazareva E.V. *Mendeleev Communications* **2000**, 10, 200.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-32433

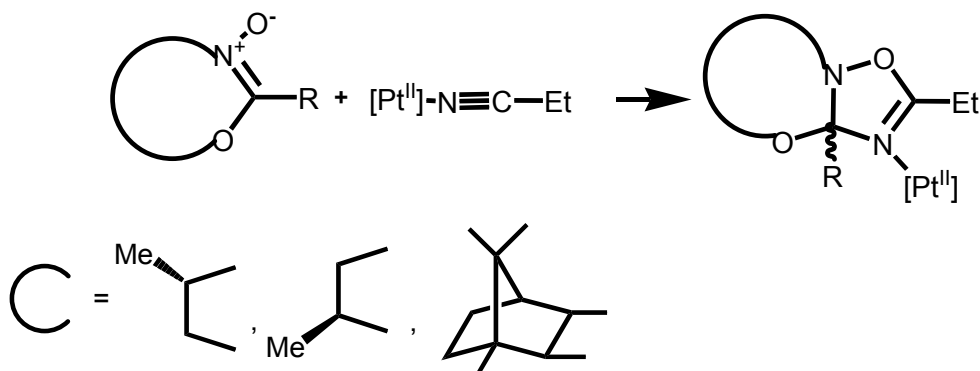
# РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ ОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ К КООРДИНИРОВАННЫМ НИТРИЛАМ

Замаратских Е.С., Боровитов М.Е.

*Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета*

Последние годы большое внимание уделяется реакциям асимметрического 1,3-диполярного циклоприсоединения. Контроль стереоселективности реакций, может осуществляться несколькими путями, в частности при использовании хирального реагента [1]. Увеличить же диастереомерный избыток можно за счет стерических препятствий со стороны диполя или диполярофила.

Целью данной работы являлся синтез хиральных оксазолин-N-оксидов, а так же исследование стереоселективности их реакций циклоприсоединения к нитрилам, координированным к Pt(II). Известно, что координация нитрилов к Pt(II, IV) на сегодняшний день являются наиболее эффективным способом их активации, в том числе в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, [2]. В то же время возможность влияния на стереоселективность этих реакций практически не изучалась.



В докладе будет обсуждаться синтез 1,3-диполей, структура образующихся продуктов, промотирующее действие Pt(II) в реакциях [2+3]-циклоприсоединения, а так же стереоселективность протекающих процессов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 05-03-32-504), а так же стипендии фирмы ChemBridge.

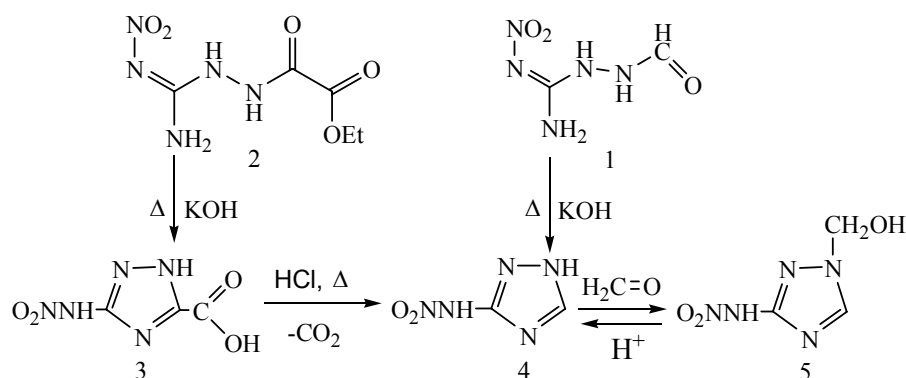
1. Karlsson S., Högborg H.-E., *Org. Prep. Proc.*, **2001**, 33, 103
2. Wagner G.; Pombeiro A. J. L.; Kukushkin V. Yu., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3106.

### 3(5)-НИТРОАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ В РЕАКЦИИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Заскокина Д.В., Новикова Т.А., Ефимова Т.П

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена*

Производные 1,2,4-триазолов относятся к числу перспективных энергоемких соединений, сочетающие в молекуле эндотермичный и в то же время достаточно стабильный триазольный цикл с различными энергоемкими фрагментами, такими как нитро-, нитроамино- и другие энергоемкие группы. Нами на основе производных 2-нитрогуанидина разработан эффективный и удобный в препаративном отношении метод синтеза нитроаминосодержащих 1,2,4-триазолов, представляющий циклизацию соответствующих линейных полиазотистых предшественников (1, 2) [1]. 3(5)-Нитроамино-1,2,4-триазол (4) получен в результате декарбоксилирования 3(5)-нитроамино-1,2,4-триазолил-5(3)-карбоновой кислоты (3) в условиях кислотного катализа при нагревании.



Нами исследовано взаимодействие 3(5)-нитроамино-1,2,4-триазола (4) с формальдегидом; в результате чего получен 1-гидроксиметил-3(5)-нитроамино-1,2,4-триазол (5) и обнаружена повышенная склонность его молекулы к расщеплению по внециклической N-C-связи с образованием 3(5)-нитроамино-1,2,4-триазола и формальдегида; ретро-процесс инициируется кислотными агентами и протекает при комнатной температуре, аналогичное наблюдение отмечается авторами [2].

Список литературы:

1. Т.А.Новикова, Э.Л.Метелкина, Т.П.Ефимова, Д.В.Заскокина, В.М.Берестовицкая, ЖОрХ. 2005, 41, 955.
2. Певзнер М.С., Иванов П.А. ХГС. 1980, 2, 251.

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ФУКОИДАНА ИЗ ТИХООКЕАНСКОЙ БУРОЙ ВОДОРОСЛИ *ANALIPUS JAPONICUS*

Захарова А.Н., Билан М.И., Грачев А.А., Шашков А.С., Усов А.И.

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

В этой работе мы предпринимаем попытку изучения с помощью химических и физико-химических методов анализа структуры фукоидана из тихоокеанской бурой водоросли *Analipus japonicus* (Harv.) Wynne (Ectocarpales, Phaeosporophyceae).

Фукоидан для нашего исследования был извлечен из биомассы водоросли экстракцией горячим водным раствором хлорида кальция. После очистки и фракционирования с помощью ионообменной хроматографии на колонке с DEAE-сефацелом получена высокосульфатированная фракция полисахарида F,  $[\alpha]_D^{20} -152^\circ$  (с 1.0, H<sub>2</sub>O). В качестве основных компонентов полисахарида найдены фукоза, сульфат и ацетат в молярном соотношении 3 : 2 : 1. Показано, что фукоза, входящая в состав полисахарида имеет L-конфигурацию.

Спектр <sup>13</sup>C ЯМР нативного фукоидана F оказался сложен и не поддавался полной интерпретации. Поэтому для установления строения фукоидана потребовались упрощающие его структуру химические модификации. Были получены модифицированные полисахаридные препараты: десульфатированный, дезацетилованный, десульфатированный и дезацетилованный, а также расщепленный по Смитсу десульфатированный и дезацетилованный фукоиданы. Полученные препараты исследовали методами метилирования и спектроскопии ЯМР. Было показано, что фукоидан имеет в основе молекулы цепи из (1→3)-связанных остатков α-L-фукопиранозы с единичными ответвлениями главным образом по положениям 4, иногда по положениям 2 (на каждые 10 остатков фукозы в линейной цепи приходится три разветвления по положению 4 и одно разветвление по положению 2). Сульфатные группы в полисахариде занимают главным образом положения 2, и в меньшей степени положения 3 и 4 фукозных остатков.

Таким образом, выделенный из *A. japonicus* фукоидан, как и несколько других описанных фукоиданов из водорослей класса Феоспоровые (Phaeosporophyceae), имеет в основе молекулы линейную углеводную цепь, построенную из (1→3)-связанных остатков α-L-фукопиранозы, однако отличается высокой степенью разветвления полисахаридной цепи и значительным количеством ацетильных групп.



## СИНТЕЗ ХРОМОФОРОВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ БЕЛКОВ

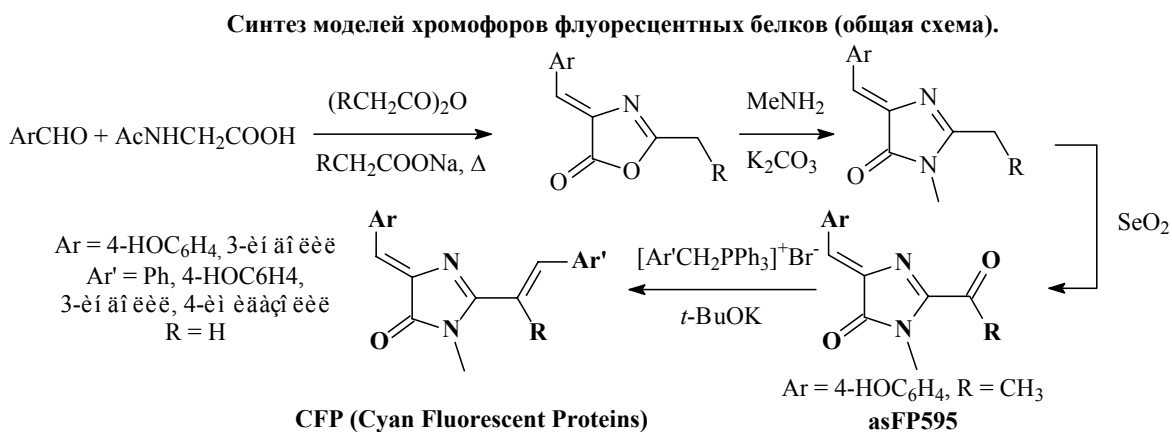
Кислухин А.А., Амаатов Т.Т., Лукьянов К.А., Ямпольский И.В.

Институт Биоорганической Химии РАН им. М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова

Флуоресцентные GFP(green fluorescent protein)-подобные белки являются прекрасными генетически кодируемыми маркерами. Их использование для прижизненного мечения белков, органелл и клеток позволило выйти на новый уровень исследования живой клетки [1].

Установление структуры хромофора того или иного белка является непростой задачей даже со всем арсеналом современных аналитических методов; нередко первоначально найденная структура оказывалась ошибочной [2,3]. Поэтому химический синтез, с последующим сравнением спектральных характеристик синтезированного хромофора и природного белка, остаётся актуальным методом исследования структуры этих природных соединений. Кроме того, в случае обнаружения хромофора с необычными спектральными свойствами планируется создание гена, кодирующего соответствующий белок, и экспрессия полученного гена в живые организмы.

Все известные на сегодняшний день хромофоры флуоресцентных белков являются замещёнными имидазолидин-4-онами и образуются из трёх аминокислот в ходе созревания. В данной работе синтезированы модели хромофоров CFP, включая неприродные аналоги, по разработанной нами ранее схеме [4]:



1. Verkhusha V.V., Lukyanov K.A. *Nat Biotechnol.* 2004 22(3) 289-96.
2. Martynov V.I. et al. *J Biol Chem.* 2001 276(24) 21012-6.
3. Zagranichny V.E. et al. *Biochemistry* 2004 Oct 26;43(42):13598-603.
4. Yampolsky I.V., Remington S.J., Martynov V.I., Potapov V.K., Lukyanov S., Lukyanov K.A. *Biochemistry* 2005 44(15) 5788-93.

## СИНТЕЗ, ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ $\text{CF}_2$ -ПРОИЗВОДНЫХ [60]ФУЛЛЕРЕНА

Козлов А.А., Горюнков А.А., Пименова А.С., Хаврель П.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах*

В настоящее время химия фуллеренов активно развивается. В частности, интенсивно исследуются реакции [2+1]-, [2+3]-, [2+4]-циклоприсоединения. Построение трехчленных циклов включает взаимодействие фуллерена с  $\text{C}_1$ -реагентом, называемым карбеном или карбеноидом, который обычно генерируется *in situ* следующими способами: фотолизом или термолизом диазосоединений; термолизом ацетатов; с использованием различных металлоорганических соединений ( $\text{CR}_2\text{I}_2 + \text{Zn/Cu}$ ,  $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$  и др.); из галоформов в присутствии сильных оснований. Отдельное внимание исследователей привлекают аддукты дигалогенкарбенов с [60]фуллереном. В частности, выделены и охарактеризованы следующие соединения:  $\text{C}_{60}\text{CHal}_2$ ,  $\text{Hal}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  [1-2].

В данной работе впервые предложена методика препаративного синтеза  $\text{CF}_2$ -производных [60]фуллерена (выход около 70%) проведено хроматографическое разделение смеси аддуктов, впервые выделено и охарактеризовано простейшее дифторкарбеновое производное [60]фуллерена:  $\text{C}_{60}\text{CF}_2$ .

В качестве источника дифторкарбена был применен хлордифторацетат натрия. Ключевой особенностью разработанной методики является использование в качестве растворителя о-дихлорбензола, с одной стороны хорошо растворяющего фуллерен, достаточно высококипящего и химически устойчивого к дифторкарбену с другой. Традиционно используемый в качестве растворителя в реакциях данного типа диметилглиоксим оказался малоэффективен в связи с низкой растворимостью в нем фуллерена. Качественный состав был определен методом масс-спектрометрии МАЛДИ, установление количественного состава и разделение смеси аддуктов было проведено с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Моноаддукт был также охарактеризован методами ИК- и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии.

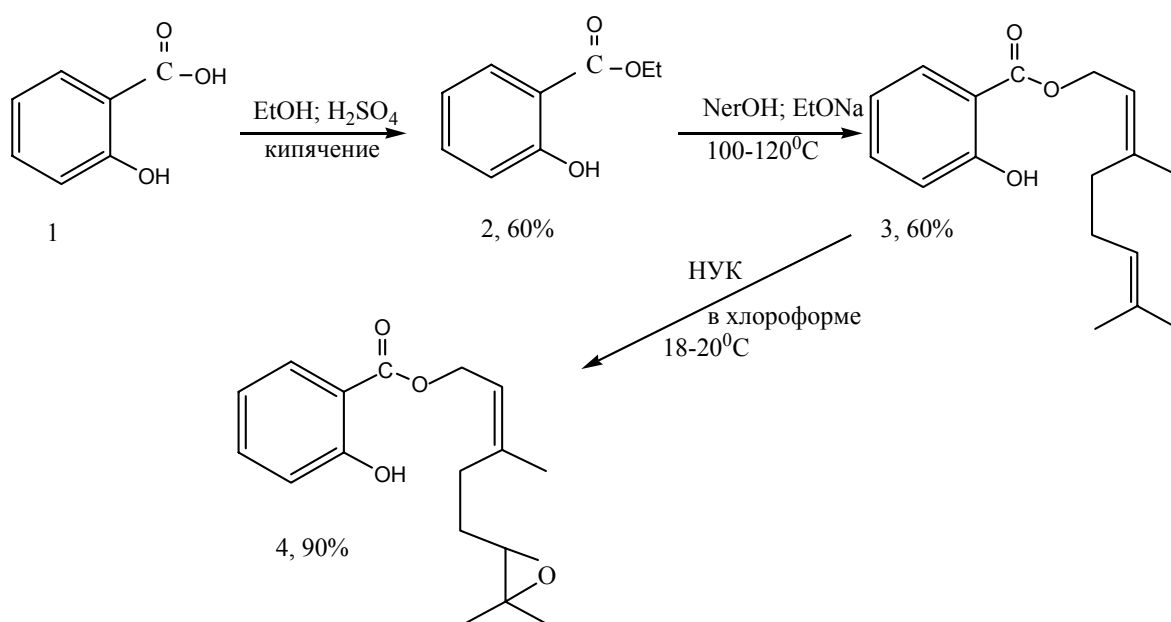
1. Zhu Yinghuai, Application of ultrasound technique in the synthesis of methanofullerene derivatives, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 349-353.
2. Minoru Tsuda, Takayuki Ishida, Takashi Nogami, Sadamu Kurono, and Mamoru Ohashi,  $\text{C}_{61}\text{Cl}_2$ . Synthesis and Characterization of Dichlorocarbene Adducts of  $\text{C}_{60}$ , Tetrahedron Letters, Vol.34, No. 43, (1993) 6911-6912.

# СИНТЕЗ НОВОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Крюков А.А., Мерхатулы Н.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Многие гидроксиароматические кислоты, встречающиеся в растительном мире как в свободном состоянии, так и в связанном виде (сложные эфиры) являются биологически активными веществами и оказывают разнообразное действие на организм [1-3]. В данной работе представлены результаты синтеза нерилового эфира салициловой кислоты **3**, путем реакции переэтерификации этилсалицилата **2** монотерпеновым спиртом неролом, а также синтеза эпокси-производного **4**.



Строение синтезированных соединений **2-4** установлены спектральными методами (УФ-, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопия) и данными элементного анализа.

## Список литературы

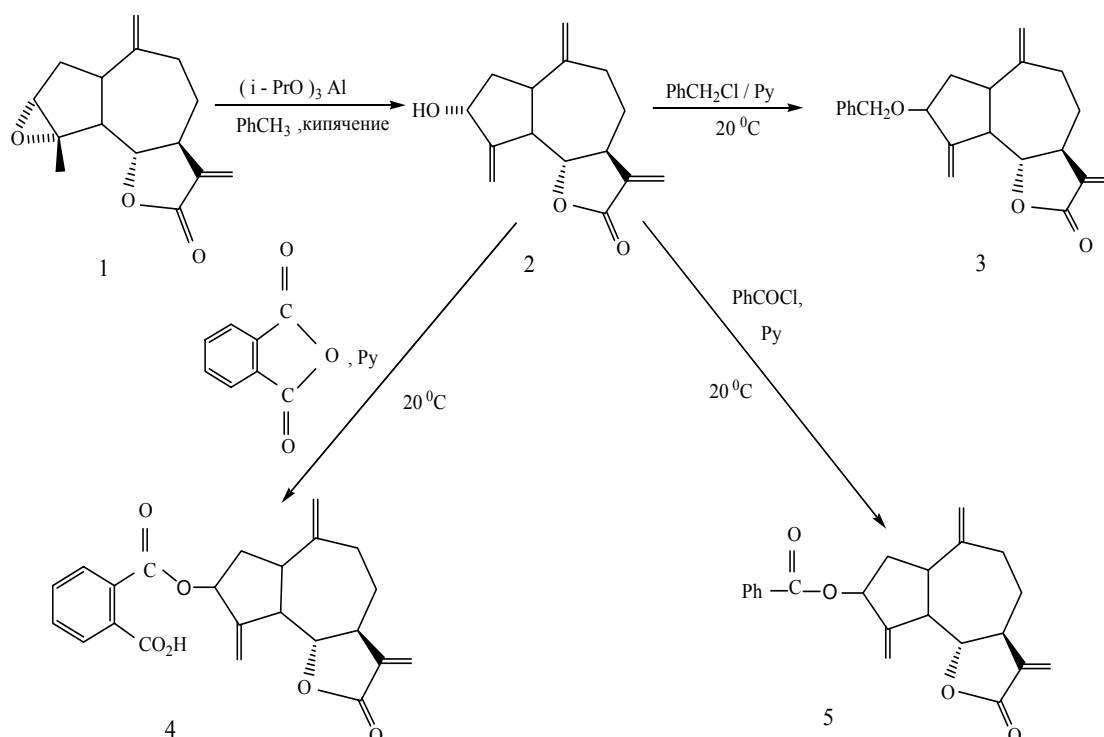
1. Кушмурадов А.Ю., Кадыров А.Ш. // Химия природ. соедин.1978. Т.6.С.725.
2. Никонов Г.К. // Химия природ. соедин.1972. N 5. С.54.
3. Сайдходжаев А.М. // Химия природ. соедин.1979. N 4. С.10.

# СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГВАЙЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА

Крюков А.А., Диншина М., Магзумова А.К., Мерхатулы Н.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

В настоящее время большое внимание привлекают сесквитерпеновые  $\gamma$ -лактоны группы гвайянолидов в виду их доступности и широкого спектра биологической активности [1-3]. С целью поиска новых биологически активных соединений нами были синтезированы ароматические производные гвайянолида эстафиатина **1**.



Строение новых производных **3-5** доказано с использованием современных спектральных методов и данных элементного анализа. Соединения **3-5** в настоящее время исследуются на различные виды биологической активности.

## Список литературы

1. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. М.: Медицина. 1978. 320с.
2. Fisher N.H., Oliver E.J. // Forsch. der Chem. Org. Natur. 1979. V. 38. P. 47.
3. Seaman F.C. // The Botanical Review. 1982. V.48 N 2. P. 121.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

### 2-АМИНО-4-АРИЛ-3-ЦИАНО-[4Н]-ПИРАН-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

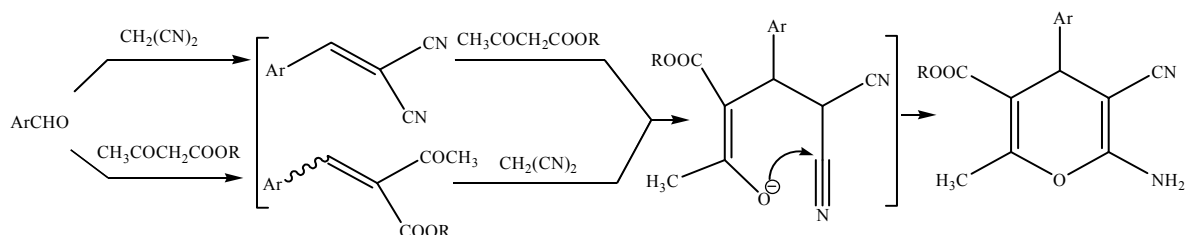
<sup>1</sup>Литвинов Ю.М., <sup>2</sup>Шестопапов А.М.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

Эфиры 2-амино-4-арил-6-метил-3-циано-5-[4Н]-пиран-5-карбоновой кислоты являются изостерами замещенных 1,4-дигидропиридинов ("пиридинов Ганча"). Наряду с последними, они проявляют активность в качестве блокаторов кальциевых каналов.

Удобным методом их синтеза является трехкомпонентная реакция малонитрила, ароматического альдегида и соответствующего эфира  $\beta$ -кетокислоты в этаноле в присутствии органического основания (триэтиламин, морфолин). В присутствии двух С-Н - кислотных соединений циклизация происходит через образование активированного олефина по Кневенагелю, присоединение по Михаэлю и нуклеофильное присоединение енольного кислорода к нитрильной группе:



В данном синтезе использованы многочисленные эфиры  $\beta$ -кетокислот.

Целью данной работы явилось изучение реакционной способности 2-(2-метилпропаноилокси)-этил ацетоацетата (эфира этиленгликоля и метакриловой и ацетоуксусной кислот) в условиях трехкомпонентной реакции. Установлено, что данный эфир реагирует региоселективно по фрагменту ацетоуксусной кислоты с образованием 2-(2-метилпропаноилокси)-этил 2-амино-4-арил-6-метил-3-циано-5-[4Н]-пиран-5-карбоксилатов, в условиях реакции переэтерификация не происходит. Синтезирован ряд пиранов с выходами 34-76%, в зависимости от использованного ароматического альдегида. При использовании изатинов, как циклических кетонов, вместо ароматических альдегидов, получен ряд спиро-сочлененных аминопиранов.

Благодаря наличию фрагмента метакриловой кислоты возможно использование полученных соединений в синтезе полимеров и сополимеров, содержащих пирановый цикл).

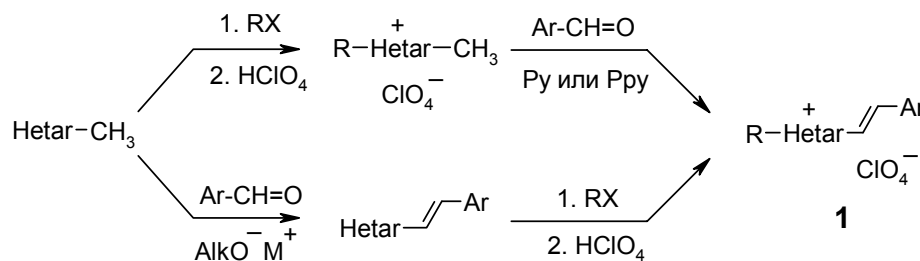
# СИНТЕЗ И ФОТОРЕАКЦИИ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С АММОНИЙАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Лобова Н.А., Ведерников А.И., Дмитриева С.Н., Кузьмина Л.Г.,

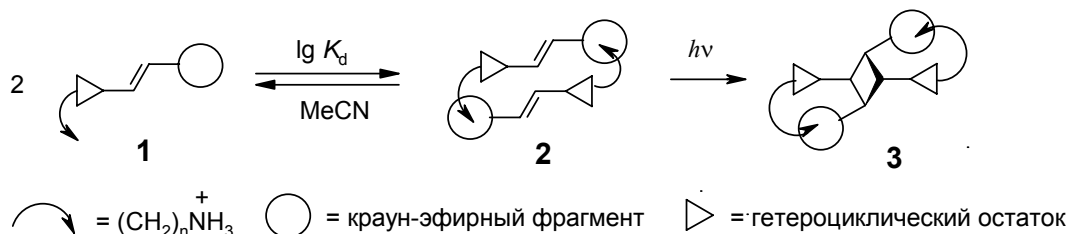
Ушаков Е.Н., Громов С.П.

Центр фотохимии РАН

Разработан синтез новых краунсодержащих стироловых красителей **1**, имеющих терминальные группы  $\text{NH}_3^+$  в заместителе при гетероциклическом атоме азота. В растворе MeCN и в твердой фазе красители **1** самопроизвольно собираются в димерные комплексы **2** по типу «голова-к-хвосту» вследствие комплексообразования групп  $\text{NH}_3^+$  с фрагментами краун-эфиров. Строение **2** установлено с помощью ЯМР и РСА. Константы устойчивости комплексов **2** измерены методами ЯМР  $^1\text{H}$  и спектрофотометрического титрования ( $\lg K_d = 2.4\text{--}8.0$ ).



R = Et,  $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  Br, n = 2, 3; X = Br, OTs    Ar = бензокраун-эфир, фенилазакраун-эфир



Облучение комплексов **2** видимым светом в растворе, пленке или монокристалле приводит к эффективной стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием *rctt*-изомера производных циклобутанов **3**. Возможность и эффективность реакции ФЦП определяется природой гетероциклического остатка в **1**, длиной аммонийалкильного заместителя, размером и типом краун-эфирного фрагмента. Красители **1** могут быть использованы в качестве фото- и термочувствительных веществ в системах записи информации, в том числе на монокристаллах, в актинометрах, в температурных сенсорах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, Российской академии наук, Королевского химического общества Великобритании и фонда INTAS.

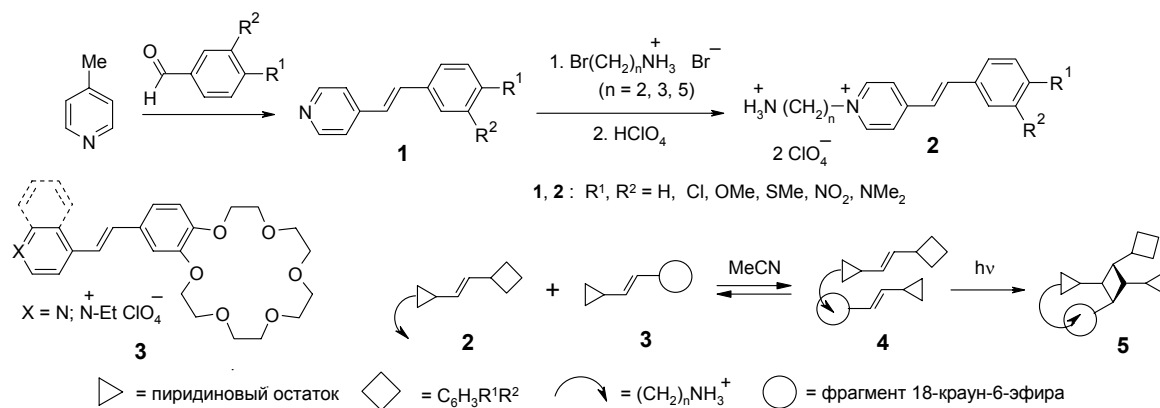
# СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ФОТОРЕАКЦИИ АММОНИАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Логинов П.С., Сазонов С.К., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г.,

Стреленко Ю.А., Алфимов М.В., Громов С.П.

Центр фотохимии Российской академии наук

Конденсацией 4-пиколина с бензальдегидами в кислых или основных условиях синтезирован ряд 4-стирилпиридинов **1**. Кватернизацией **1** гидробромидами ω-бромалкиламинов с последующим обменом аниона на перхлорат получены новые стироловые красители пиридинового ряда **2**, содержащие терминальные группы  $\text{NH}_3^+$ . Красители **2** имеют интенсивное поглощение в области 300-500 нм в зависимости от типа заместителей в бензольном цикле.



В растворе ацетонитрила красители **2** и краунсодержащие стирилпиридины **3** образуют устойчивые комплексы **4** по типу «голова-к-хвосту». Константы устойчивости комплексов **4** в  $\text{CD}_3\text{CN}$  оценены методом ЯМР  $^1\text{H}$  титрования ( $\lg K = 2.9\text{--}3.9$ ). При облучении растворов комплексов **4** видимым светом происходит стереоспецифическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана **5**. Строение соединений **1-5** установлено методами ЯМР и РСА. Таким образом, комплексы **4** могут быть использованы в качестве фоточувствительных соединений в системах записи и хранения информации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Российской академии наук и Королевского химического общества Великобритании.

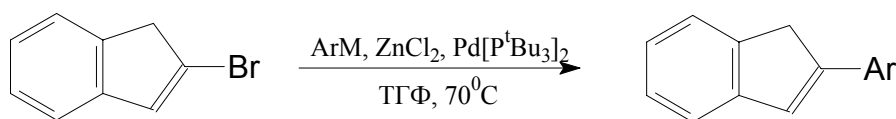
## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2-АРИЛИНДЕНОВ

Лыгин А.В., Воскобойников А.З.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

2-Арилиндены являются исходными соединениями для получения эффективных катализаторов полимеризации олефинов. Соответствующие бис-(2-арилинденил)цирконийдихлориды, активированные метилалюмоксаном, относятся к классу так называемых «осциллирующих» катализаторов и позволяют получать блок-изотактический полипропилен.

Разработанный нами общий метод синтеза 2-арилинденов основан на палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания 2-броминдена и соответствующего арилцинкхлорида (реакция Негиши):



M = MgBr; Ar = фенил-, 3,5-ди(трет-бутил)фенил-, 3,5-диметилфенил-, 3,5-ди(трифторметил)фенил-, нафтил-, 4-(трет-бутил)фенил-, 2,6-ди(изопропил)фенил-, 2,4,6-триметилфенил-; M = Li; Ar = 2-тиенил-.

Выходы конечных продуктов колеблются от 75 до 98%, количество применяемого палладиевого катализатора - от 0,1% (для наименее стерически затрудненных арильных заместителей) до 1 % (для более объемистых заместителей).

Полученные замещенные индены были использованы далее для синтеза различных симметричных и несимметричных бис-(инденил)цирконийдигалогенидов.



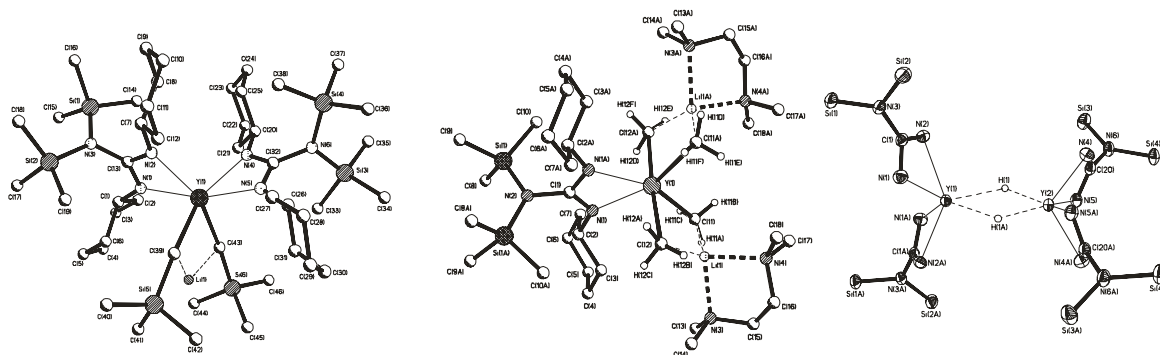
# МОНО-, ДИАЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГУАНИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Любов Д.М., Трифонов А.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

Алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов обладают высокой реакционной способностью и показали уникальные свойства в реакциях гидросилилирования, гидроаминирования и в различных превращениях ненасыщенных субстратов. Целями настоящего исследования являлись синтез моно- и диалкильных, а также гидридных комплексов иттрия в гуанидинатном ( $L = [(Me_3Si)_2NC(NR)_2]^-$ ,  $R = i\text{-Pr}$ , Cy) лигандном окружении, изучение их строения и влияния координационного окружения на реакционную способность связи Y-C и Y-H.

По обменной реакции безводного  $YCl_3$  с одним и двумя эквивалентами гуанидинатов лития  $[(Me_3Si)_2NC(NR)_2]Li$  были получены моно- и бисуанидинатхлоридные комплексы иттрия. Хлоридные комплексы  $[(Me_3Si)_2NC(NR)_2]_2Y(\mu\text{-Cl})_2Li(THF)_2$ ,  $[(Me_3Si)_2NC(Ni\text{-}Pr)_2]_2YCl_2(THF)_2$ ,  $\{[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]YCl(\mu\text{-Cl})_2Li(THF)_2\}_2$ ,  $[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]_2YCl_2(Et_2O)$  были использованы в дальнейшем синтезе алкильных и диалкильных производных по реакциям с  $Me_3SiCH_2Li$ ,  $MeLi$ ,  $t\text{-BuLi}$ .



Гидридные комплексы  $\{Y[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2(\mu\text{-H})_2\}_2$ ,

$\{Y[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]_2(\mu\text{-H})_2\}_2$  были получены по реакции метатезиса  $\sigma$ -связи при действии  $PhSiH_3$  на соответствующие алкильные производные.

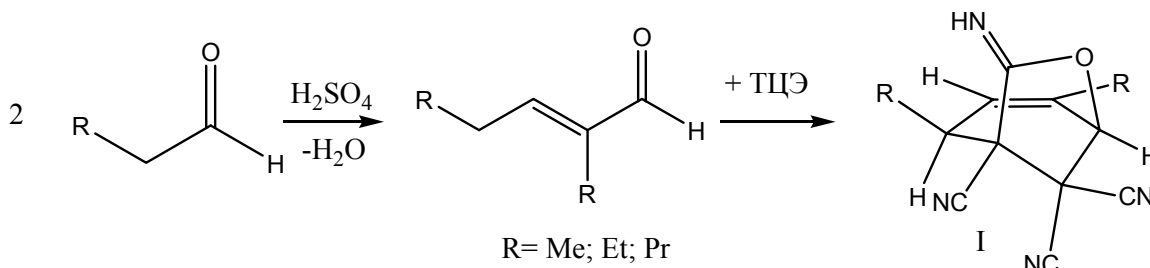
Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 05-03-32390.

# ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ 2,4-ДИАЛКИЛ-7-ИМИНО-6-ОКСАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТ-3-ЕН-1,8,8-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ

Максимова В.Н., Еремкин А.В., Ершов О.В.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова*

Принципиальным отличием «тетрацианоэтилирования» альдегидов от кетонов является не возможность выделения тетрацианоалканаля в классических условиях [1,2]. В связи с этим основным направлением исследований стал поиск путей вовлечения тетрацианоалканаля в дальнейшие превращения без их выделения непосредственно в момент образования с использованием мультикомпонентных превращений. Нами обнаружено, что взаимодействие ТЦЭ с алифатическим альдегидом в присутствии каталитических количеств серной и хлороводородной кислот происходит по схеме трехкомпонентного превращения.



На первой стадии, по-видимому, алифатический альдегид, катализируемый серной кислотой, вступает в альдольно-кратоновую конденсацию со второй молекулой альдегида. Затем, продукт кратоновой стадии в условиях катализа хлороводородной кислотой, вступает во взаимодействие с тетрацианоэтиленом, приводя к 2,4-диалкил-7-имино-6-оксабицикло[3.2.1]окт-3-ен-1,8,8-трикарбонитрилам (I) с выходами 38-72%.

1. Еремкин А.В., Шевердов В.П., Ершов О.В., Насакин О.Е. Взаимодействие тетрацианоэтилена с масляным и фенилуксусным альдегидами, XIII Российская студенч. научная конф., Екатеринбург. 2003. С.392.
2. Eremkin A.V., Ershov O.V., Kayukov Ya.S., Sheverdov V.P., Nasakin O.E, Tafeenko V.A., Nurieva E.V. Synthesis of 2-[5-amino-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-ylidene]malononitriles. *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47. Issue 9. P. 1445-1447.

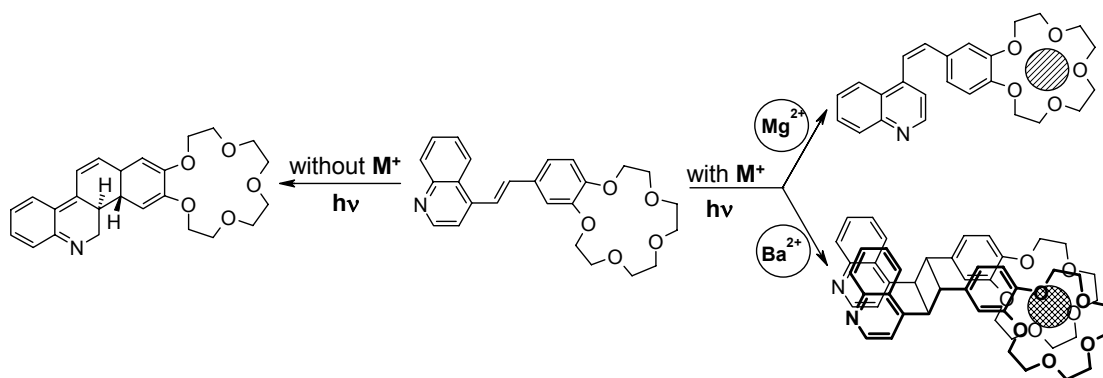
# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО 4-СТИРИЛХИНОЛИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Машура М.М., Федорова О.А., Гулакова Е.Н., Федоров Ю.В.

Центр Фотохимии Российской Академии Наук, e-mail: marina\_m@photonics.ru

В последние годы фотохромные соединения представляют большой интерес вследствие их применения в электрохимическом анализе, для создания молекулярных устройств, обладающих хорошими люминесцентными характеристиками, а также материалов для записи и хранения информации и оптоэлектроники.

Изучены фотохимические реакции 15-краун-5-содержащего 4-стирилхинолина.



Показано, что облучение ацетонитрильного раствора краунсодержащего 4-стирилхинолина приводит к протеканию электроциклической реакции с образованием соответствующего бензофенантридина.

Облучение того же раствора в присутствии катионов Mg<sup>2+</sup> приводит к протеканию реакции *цис-транс*-изомеризации, а облучение раствора в присутствии катионов Ba<sup>2+</sup> приводит к протеканию реакции [2+2]-циклоприсоединения с образованием соответствующего циклобутана.

Все продукты были выделены и охарактеризованы ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом.

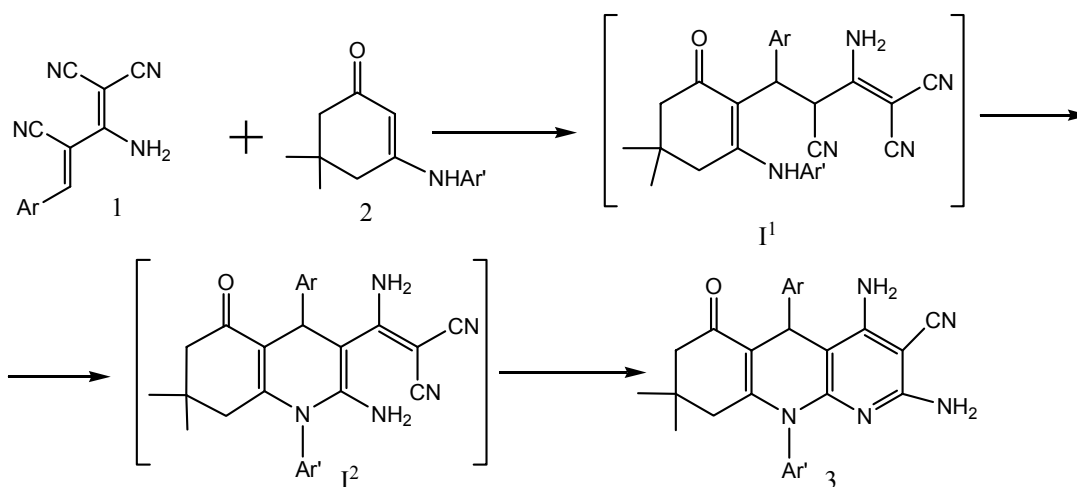
Работа выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (№05-03-32268, 03-03-32849 и 04-03-3267705), CRDF (грант RC2-2344-MO-02), INTAS 03-51-4696.

# СИНТЕЗ 2,4-ДИАМИНО-5,10-ДИАРИЛ-8,8-ДИМЕТИЛ-6-ОКСО-5,6,7,8,9,10-ГЕКСАГИДРОБЕНЗ[В][1,8]НАФТИРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛОВ

Мелехин Е.А., Бардасов И.Н., Ершов О.В.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,

Известно, что арилиденпроизводные малононитрила, циануксусного эфира, цианоацетамида и цианотиоацетамида реагируют с енаминокетонами с образованием дигидропиридинов. Общим для всех этих реакций является то, что на второй стадии (после присоединения) происходит взаимодействие amino- и цианогрупп с формированием дигидропиридинового цикла. Продолжая исследования, мы предположили, что аналогичная реакция должна проходить и для арилиденпроизводных димера малононитрила. Нами обнаружено, что в ходе взаимодействия 3-амино-4-арилиден-2-цианопент-2-ендинитрилов (1) с 3-ариламино-5,5-диметил-циклогекс-2-енонами (2) в результате тандемных превращений формируются 2,4-диамино-5,10-диарил-8,8-диметил-6-оксо-5,6,7,8,9,10-гексагидро-бенз[в][1,8]нафтиридин-3-карбонитрилы (3).



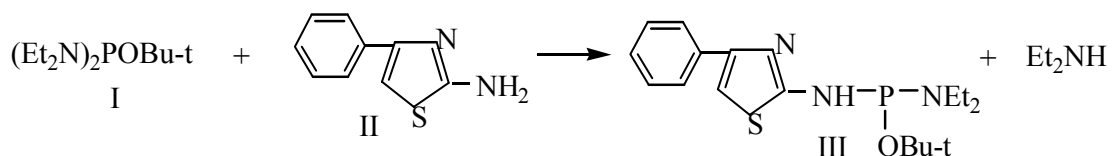
Предполагаемая схема превращения включает в себя присоединение на первой стадии СН-кислотного центра соединения (2) по двойной связи арилиденпроизводного малононитрила с образованием интермедиата I<sub>1</sub>. Далее в результате взаимодействия енаминогруппы с цианогруппой формируется дигидропиридиновый цикл (интермедиат I<sub>2</sub>). Последний содержит amino- и циано-группы, благодаря чему протекает внутримолекулярная циклизация с образованием соединений (3).

## ДИЭТИЛ-(2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛИЛ)-АМИДОАЦЕТИЛ-ФОСФОНАТ В РЕАКЦИИ МАННИХА

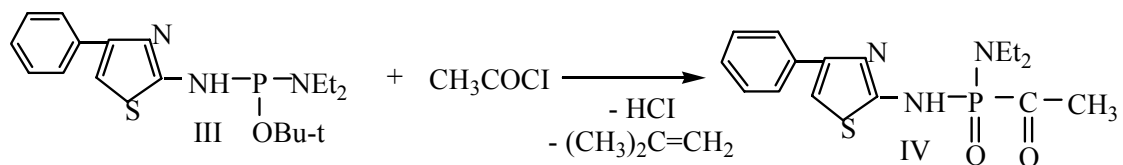
Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Мантель А.И.

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова*

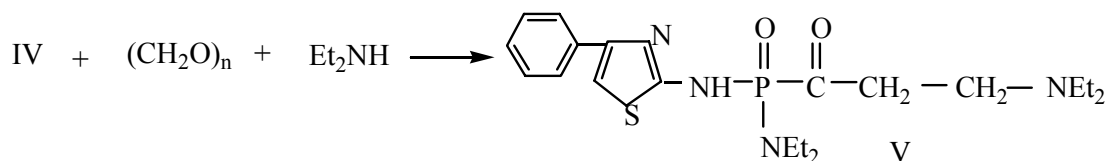
Ранее нами было показано, что переамидирование тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита (I) 2-амино-4-фенилтиазолом (II) приводит к ранее неопisanному диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфиту (III) [1].



При исследовании взаимодействия амидофосфита (III) с хлористым ацетилом в различных условиях было показано, что реакция региоселективно протекает с участием атома P(III) с образованием соответствующего ацетилфосфоната (IV). Реакция сопровождается выделением эквимольного количества изобутилена.



Структура фосфоната (IV) предполагает возможность существования енольной формы, находящейся в равновесии с кето-формой. Для подтверждения этой возможности нами осуществлено взаимодействие амидофосфита (III) с диэтиламином в условиях реакции Манниха.



Спектры ЯМР<sup>1</sup>H записывали на спектрометре “Bruker DRX500” с рабочей частотой 500 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

1. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2065.

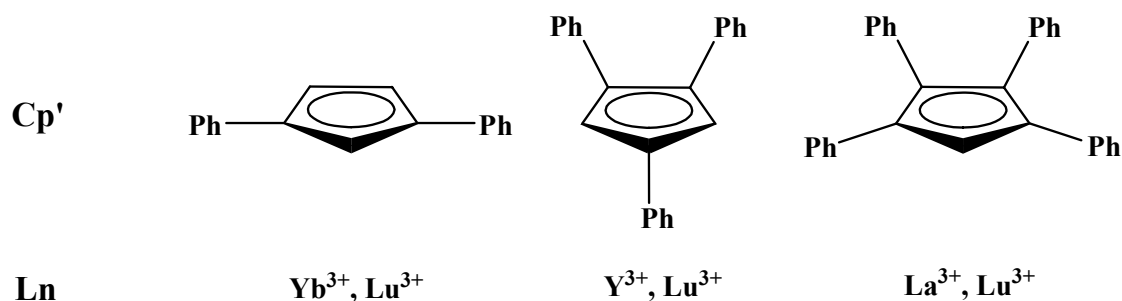
# ПОЛИФЕНИЛЗАМЕЩЁННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И ЛАНТАНИДОВ

Михайлюк А.А.

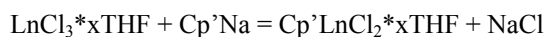
*Московский городской педагогический университет*

Известно, что циклопентадиенильные лиганды стабилизируют комплексы лантанидов, однако до сих пор в литературе не упоминается о комплексах редкоземельных элементов с полифенилзамещёнными циклопентадиенильными лигандами.

Нами получены дихлоридные комплексы лантанидов с ди-, три- и тетрафенилзамещённым циклопентадиенид-анионом типа  $\text{Cp}'\text{LnCl}_2$ .



Данные комплексы были получены реакцией обмена между замещёнными циклопентадиенид-анионами и тетрагирофуранатами трихлоридов лантанидов в соотношении 1:1 в ТГФ по схеме:



Исходные натриевые соли циклопентадиенид-анионов были получены металлизацией соответствующего замещённого циклопентадиена избытком гидрида натрия.

Полученные комплексы представляют собой бесцветные мелкокристаллические порошки, чувствительные к кислороду и влаге воздуха.

Комплексы охарактеризованы физико-химическими методами анализа.

## СИНТЕЗ ФОРМИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИАКРАУН-ЭФИРОВ

<sup>1</sup>Монич Р.А., <sup>1</sup>Тулякова Е.В., <sup>2</sup>Федорова О.А., <sup>1</sup>Хорошутин А.В.,

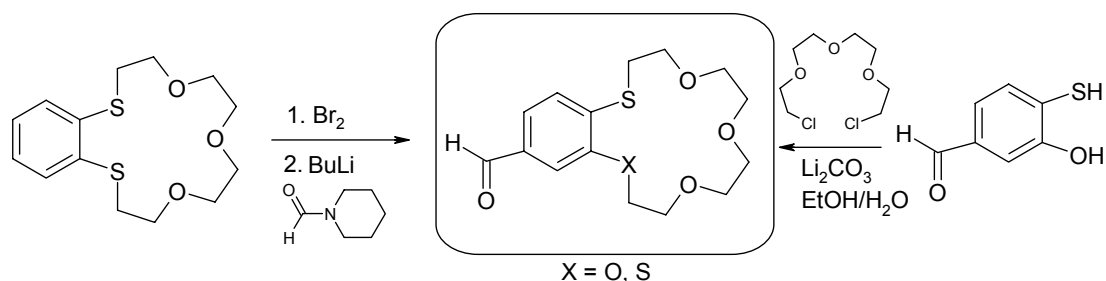
<sup>1</sup>Луковская Е.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

<sup>2</sup>Центр Фотохимии РАН

В настоящей работе были изучены подходы к синтезу формильных производных бензотиакраун-эфиров, в которых атомы серы сопряжены с ароматическим ядром. Для получения подобных соединений возможны два подхода: формилирование бензотиакраун-эфиров или построение краун-эфирного цикла из линейных интермедиатов, один из которых содержит формильную группу.

Исходя из коммерческого дитиола был проведен синтез бензодитиакраун-соединения, а также с помощью методов ЯМР <sup>1</sup>H была оценена его комплексообразующая способность с катионами тяжелых и переходных металлов. Как показали наши исследования, прямое формилирование данного соединения с использованием реакций Даффа, Вильсмейера, формилирование в присутствии TiCl<sub>4</sub> не приводит к введению формильной группы в ароматическое ядро. Непрореагировавшее исходное соединение выделялось полностью. Для введения формильной группы проводили последовательно бромирование и формилирование.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 05-03-33201), INTAS (№ 03-51-4696).

# РЕАКЦИИ 1,2-БИСГИДРОКСИЛАМИНОВ И ФОРМИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

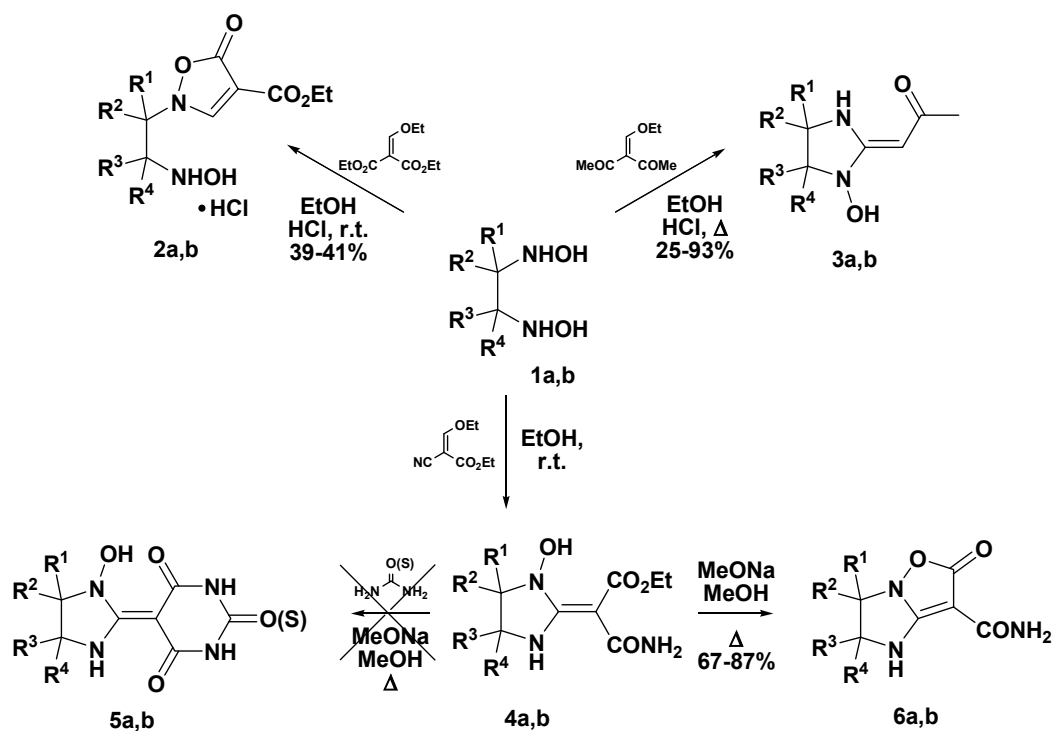
Мостович Е.А., Мажукин Д.Г.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

Новосибирский государственный университет

E-mail: johnson@nioch.nsc.ru

Алифатические 1,2-бисгидроксиламины (1,2-БГА) зарекомендовали себя как удобные предшественники в синтезе гетероциклических соединений ряда имидазола, триазола, пиразина, содержащих в своем составе *N*-гидрокси-группы. В связи с этим систематическое изучение химических превращений указанных соединений представляет собой как практический интерес – синтез новых, функционально ориентированных и потенциально полезных соединений, так и фундаментальную значимость – изучение свойств новых классов *N*-центрированных 1,2-бинуклеофилов по отношению к электрофильным реагентам, в частности, поликарбонильным соединениям. В работе рассмотрены реакции 1,2-БГА **1a, b** и некоторых 1,3-дикарбонильных соединений, получены новые производные имидазолиден-2-илидена, а также обнаружен ряд интересных превращений синтезированных соединений.



R<sup>1-4</sup>=Me (a);  
R<sup>1,4</sup>=H, R<sup>2+3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (b).



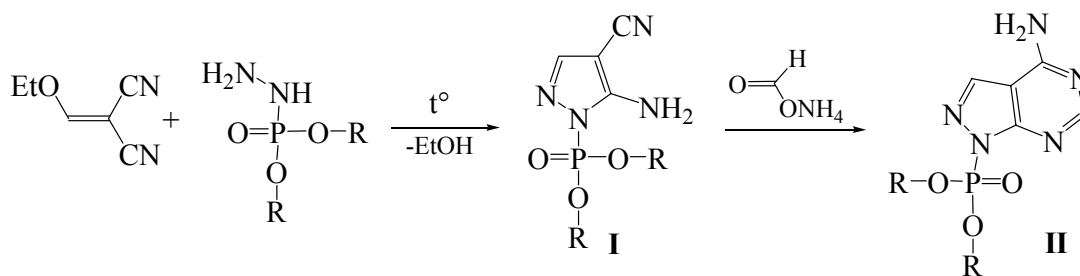
# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ *o*-АМИНОНИТРИЛЫ: СИНТЕЗ *N*-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРАЗОЛО[3,4-*D*]ПИРИМИДИНОВ

Парамонов С.А., Васильев А.Б., Ситулин Д.А., Васильев А.Н.

*Чувашский Государственный университет им. И.Н.Ульянова, Чебоксары*

Современная химия уделяет особое внимание изучению полицианосодержащих соединений, открывающих удобный путь к синтезу разнообразных сложных по структуре гетероциклических систем. Так, значительная физиологическая активность замещенных пиразоло[3,4-*d*]пиримидинов как аналогов [1] и антагонистов аденина, обуславливает повышенный интерес к синтезу пиразолов, предшественниками которых они являются.

Ранее было обнаружено, что ключевыми соединениями в синтезе *o*-аминонитрилов пиразолового ряда являются  $\beta$ -алкоксиметиленмалононитрилы, которые в реакции с гидразинами дают 3(5)-амино-4-циано-пиразолы [2]. Найдено, что взаимодействие гидразидов диорганилфосфорных кислот с этоксиметиленмалононитрилом при длительном кипячении приводит к пиразолам **I**.



Синтезированные гетероциклы **I** являются ценными синтонами, функциональное замещение которых, определяет их синтетическую универсальность. Известно, что наличие в структурах гетероциклических соединений заместителей, увеличивающих липофильность, приводит к увеличению их биодоступности. В связи с этим нами был предложен удобный путь к синтетически малодоступным пиразоло[3,4-*d*]пиримидинам **II** по ставшей уже классической схеме взаимодействия *o*-енаминонитрилов с бифункциональными соединениями, являющихся азааналогами антибиотиков туберцидина и аристеромицина с фосфорильной группой в качестве “транспортной” компоненты.

Структуры полученных соединений предложены, исходя из данных ПМР, ИК, и масс-спектрологии.

1. Zacharie, B.; Connolly, T.P.; Rej, R.; Attardo, G.; Penney, C.L., *Tetrahedron*, 52,1996, pp. 2271-2278.
2. C.C. Cheng and R.K. Robins, *J. Org.Chem.*, 23, 1958, p.191.

## НА ПУТИ К ГЕРМИЛ И СТАННИЛ КАТИОНАМ

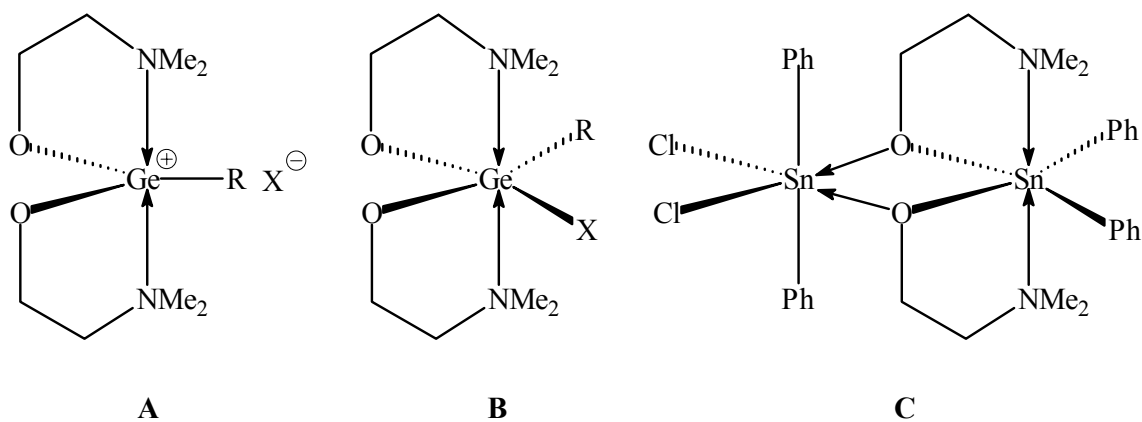
<sup>1</sup>Портнягин И.А., <sup>1</sup>Нечаев М.С., <sup>1</sup>Устынюк Ю.А., <sup>2</sup>Землянский Н.Н.

<sup>1</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ранее мы сообщали о способности β-диметиламиноэтокси лиганда термодинамически стабилизировать двухвалентные производные германия и олова в мономерной форме без использования каких либо стерических заместителей [1, 2]. В данной работе мы сообщаем об использовании β-диметиламиноэтокси лиганда для синтеза стабильных пентакоординированных катионов германия и олова.

Соединения  $RGe(OCH_2CH_2NMe_2)_2X$  (**1**: R = Ph, X = Cl; **2**: R = Ph, X = I, **3**: R = Me, X=Cl) были получены с хорошим выходом по обменной реакции  $RGeX_3$  с  $Et_3GeOCH_2CH_2NMe_2$  при соотношении реагентов 1:2. Для синтеза  $MeGe(OCH_2CH_2NMe_2)_2I$  (**4**) была использована реакция окислительного присоединения MeI к полученному нами ранее  $Ge(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ . По данным ЯМР спектроскопии и РСА соединения **2** и **4** имеют структуру **A**, соединение **3** – **B**. В растворах соединения **1** наблюдается равновесие  $A \leftrightarrow B$ .



По реакции  $PhSnCl_3$  с  $Et_3SnOCH_2CH_2NMe_2$  получен комплекс **C**. Предполагаемая схема реакции доказана экспериментально.

1. V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, M. Yu. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1056-1062.
2. V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, M.S. Nechaev, M. Yu. Antipin, V.V. Lunin. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1172-1177.

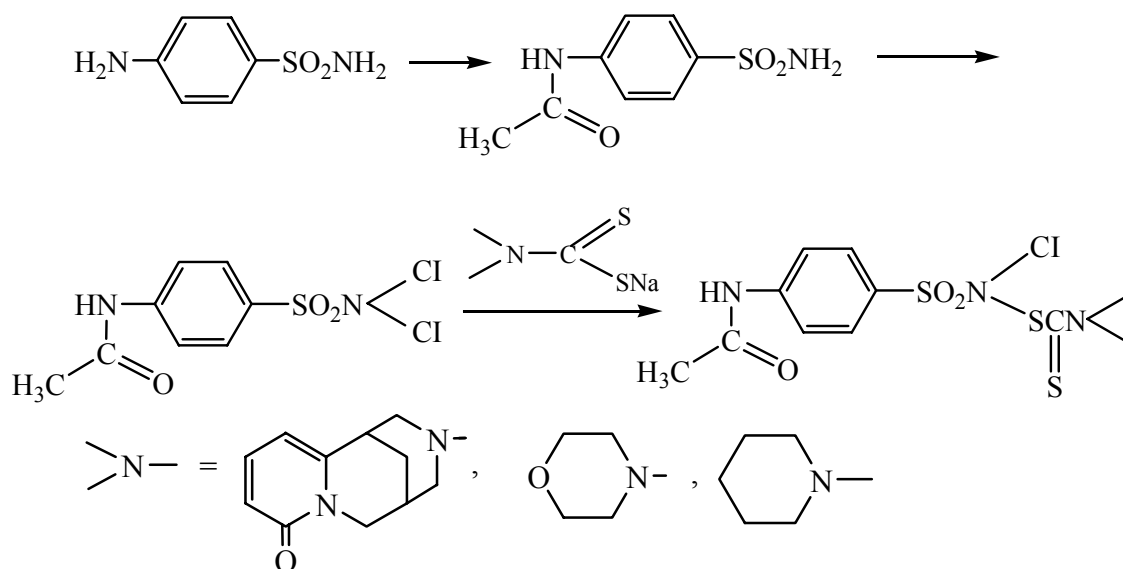
# О РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ N,N-ДИХЛОРСУЛЬФАНИЛАМИДА НЕКОТОРЫМИ ДИТИОКАРБАМАТАМИ

Пухнярская И.Ю., Адамбекова К.А., Фазылов С.Д., Бакбардина О.В.

*Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда*

Нами изучены реакции взаимодействия N,N-дихлорсульфаниламида с дитиокарбаматными производными алкалоида цитизина и ряда каркасных аминов. Однако получение N,N-дихлорсульфаниламида 4-аминобензолсульфаниловой кислоты представляет определенные трудности. Установлено, что уменьшение электродонорного эффекта пара-аминогруппы приведет к увеличению стабильности продукта, что было достигнуто моноацилированием пара-аминобензолсульфаниламида.

Реакция дихлорирования ацетилстрептоцида осуществлялась при охлаждении ( $0 \pm 2^\circ\text{C}$ ) в разбавленном водном растворе уксусной кислоты с использованием хлорной извести. Таким образом, нами предлагается следующая схема осуществления реакции взаимодействия N,N-дихлорсульфаниламида с дитиокарбаматами натрия:



Строение и состав синтезированных соединений изучены данными ИК-, ПМР-спектроскопии и элементного анализа.

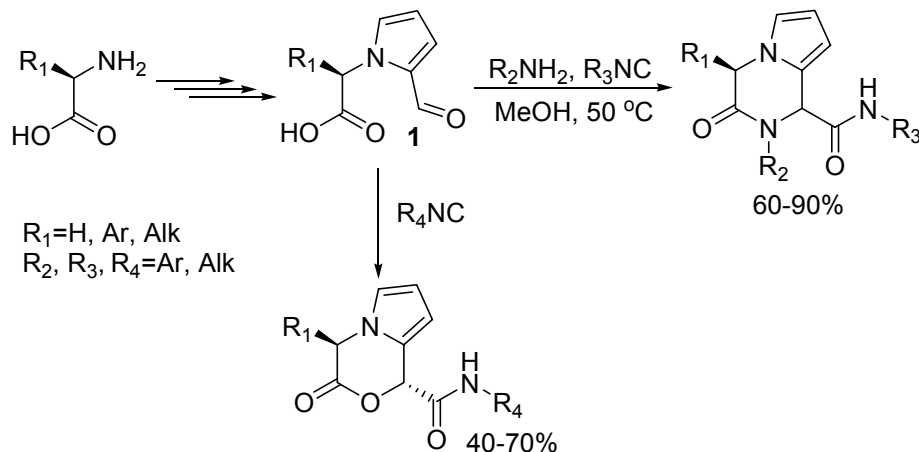
# РЕАКЦИИ УГИ И ПАССЕРИНИ С УЧАСТИЕМ ХИРАЛЬНЫХ (2-ФОРМИЛ-1-Н-ПИРРОЛ-1-ИЛ)УКСУСНЫХ КИСЛОТ

Резниченко А.Л.

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

Многокомпонентные реакции, позволяющие в одну стадию получать сложные органические соединения, являются ценным инструментом современного органического синтеза. Наиболее эффективными многокомпонентными реакциями, позволяющими осуществлять регио-, хемо- и стереоселективные превращения, являются реакции Уги и Пассерини.

Мы использовали хиральные (2-формил-1-Н-пиррол-1-ил)уксусные кислоты (**1**), легко синтезируемые из природных и синтетических  $\alpha$ -аминокислот для синтеза замещенных 3-оксо-1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-а]пиазин-1-карбоксамидов, являющихся производными кетопиразинов, многие из которых обладают высокой биологической активностью. Реакция кислот **1** с изонитрилами и первичными аминами приводит к образованию целевых продуктов с высокими выходами. В случае реакции Пассерини могут быть получены хиральные 3-оксо-3,4-дигидро-1-Н-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1-карбоксамиды.



В исследуемые превращения был введен широкий круг алифатических и ароматических субстратов, и с высокими выходами были получены целевые гетероциклы. Изучено влияние природы хиральной кислоты **1** на диастереоселективность реакции.

Безусловными достоинствами данного метода являются мягкие условия проведения реакции и простота выделения продуктов, представляющих собой сложные хиральные молекулы.

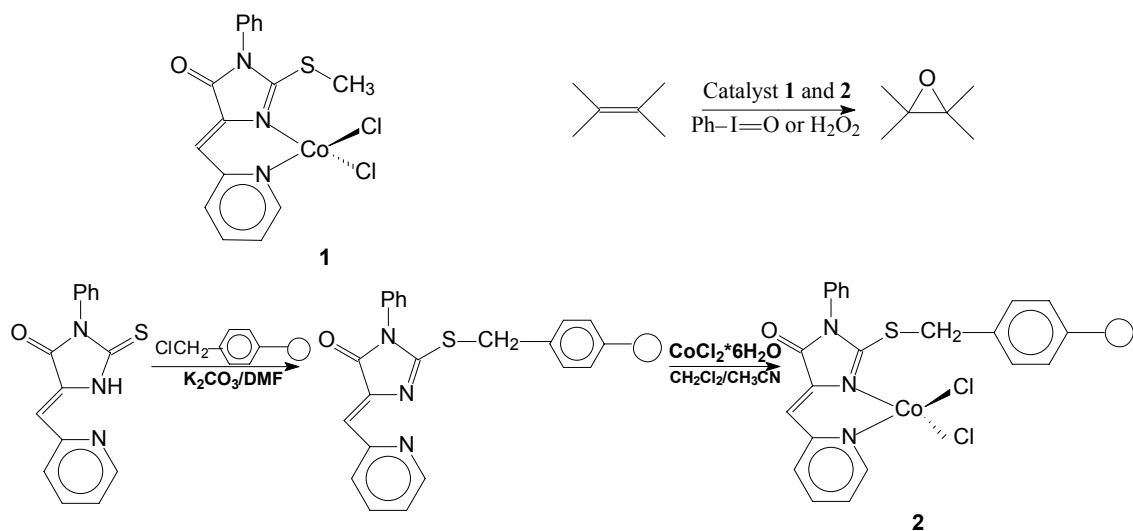
# НОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

Ромашкина Р.Б., Мажуга А.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Эпокси́дирование алкенов является одной из ключевых реакций органической химии, так как эпоксиды представляют собой важнейшие синтетические электрофильные интермедиаты. Создание и использование новых каталитических систем, преимущественно на основе комплексов переходных металлов, позволяет проводить реакции эпокси́дирования в мягких условиях с применением таких окислителей, как молекулярный кислород, иодозобензол, перекись водорода. Особое внимание исследователей привлекает иммобилизация гомогенных катализаторов на полимерные носители и использование гетерогенных каталитических систем, имеющих ряд преимуществ перед гомогенными.

Нами синтезированы комплексы Co(II), способные катализировать реакцию эпокси́дирования в гомогенных и гетерогенных условиях. В рамках данной работы мы показали возможность иммобилизации комплекса **1** на полимерный носитель («резину Меррифилда»). Изучена каталитическая активность комплексов **1** и **2** в реакциях эпокси́дирования на примере гексена -1, циклогексена и норборнена с использованием Ph-I=O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве окислителей и показано, что полимерный аналог проявляет большую каталитическую активность.



В случае окисления норборнена образуется только экзо-изомер, что открывает возможность для стереоселективного эпокси́дирования хиральных лигандов с использованием комплексов Co (II).

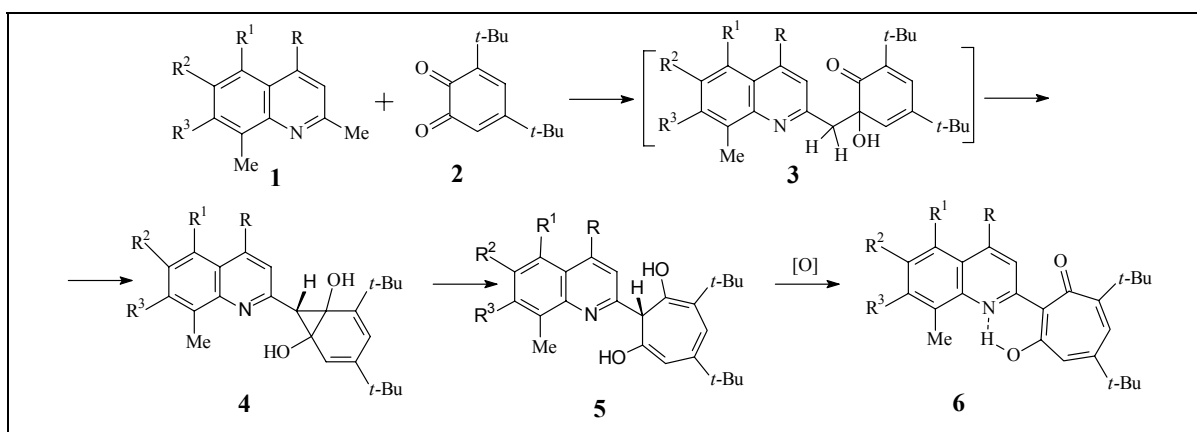
# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,3-ТРОПОЛОНОВОЙ СИСТЕМЫ

Саяпин Ю.А., Комиссаров В.Н., Минкин В.И.

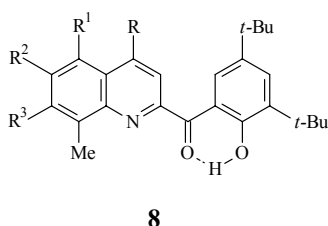
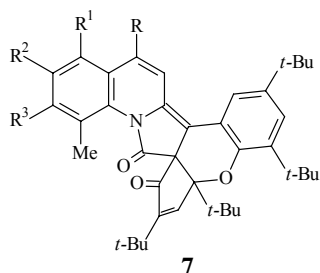
Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета, e-mail: boom@ipoc.rsu.ru

Молекулярная система 1,3-трополона весьма мало изучена в связи с отсутствием практических методов получения семичленной 1,3-трополоновой структуры. Нами найдено, что реакция между 2-метилхинолинами **1** с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном **2** приводит к ранее неизвестным хинолинилзамещенным 1,3-трополонам **6**. Механизм реакции конденсации указан на схеме. На начальной стадии реакция альдольной конденсации дает промежуточный продукт **3**, который был препаративно выделен и его структура доказана методом рентгеноструктурного анализа. Образующееся соединение **3** претерпевает реакцию циклизации в норкарадиеновое производное **4**, которое затем перегруппировывается в дигидротрополоновое производное **5**. Окисление последнего избыточным количеством бензохинона **2** дает 1,3-трополоны **6** в качестве конечных продуктов.



При помощи квантово-химических DFT расчетов изучен детальный механизм этого превращения. Нами установлено, что в качестве побочных продуктов реакции образуются производные [циклопентено[2,3]бензо[5,6]пирано[3,4-с]]пирроло[1,2-а]хинолина **7** и замещенные 3,5-ди-*трет*-бутил-(хиолин-2-ил)-2-гидроксибензоилы **8**, строение которых доказано физико-химическими методами, в том числе РСА.



R = хлоро, морфолино, пиперидино,  
пиперазино, имидазолю.  
R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>.

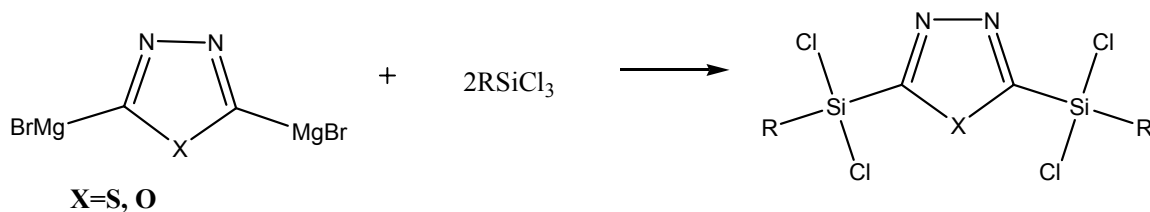
## АЛКОКСИ- И ХЛОРОРГАНИЛСИЛИЛТИА(ОКСА)ДИАЗОЛЫ

Ситулин Д.А., Парамонов С.А., Кашуба Д.В., Васильева Т.В., Осипова М.П.

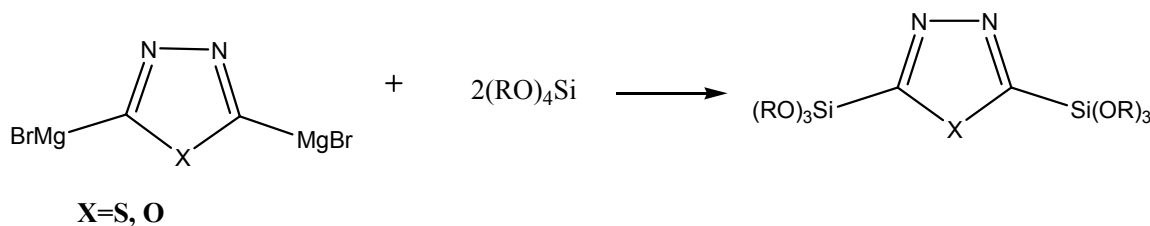
*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары*

Гетерилхлор- и гетерилалкоксисиланы являются перспективными исходными соединениями для синтеза соответствующих органоциклоксиланов и линейных полисилоксанов, обладающих рядом ценных свойств, позволяющих использовать их в разных областях науки и техники.

Соединения с Si—C связью получают алкилированием галоген или алкоксисиланов металлорганическими соединениями. Взаимодействием реактивов Гриньяра на основе 2,5-дибром-1,3,4-тиа(окса)диазолов с соответствующими алкокси- и хлорсиланами в среде органического растворителя при комнатной температуре нами синтезированы бис(диметилхлорсилил)-, бис(метилвинилхлорсилил)-, бис(метилдихлорсилил)-, бис(фенилдихлорсилил)-1,3,4-тиа(окса)диазолы:



Следует отметить, что реакции гетерилмагнийгалогенидов с алкоксисиланами в различных мольных соотношениях приводит к алкоксисилану меньшей степени замещения. Так, из тиадиазолилмагнийбромидов и тетраэтоксисилана выделены триэтокситиадиазолилсиланы.



Исходные 1,3,4-тиа(окса)диазолы получены дегидратирующей или окислительной циклизацией соответствующих производных семи- и тиосемикарбазидов с последующим галогенированием.

Полиорганилсилоксаны, полученные гидролитической поликонденсацией и полисоконденсацией алкокси- и хлортиа(окса)диазолилсиланов с диорганилдихлорсиланами, проявили высокую химическую и термическую устойчивость.

# ГИДРИДНЫЕ И БОРГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ В ГУАНИДИНАТНОМ ЛИГАНДНОМ ОКРУЖЕНИИ

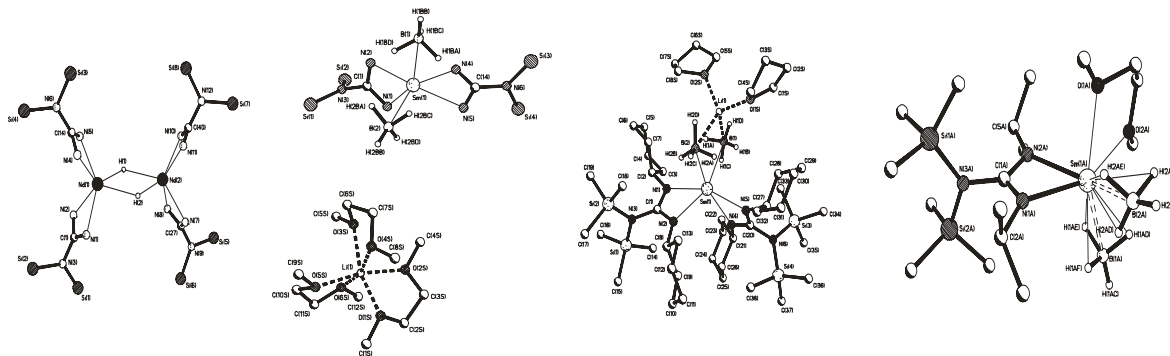
Скворцов Г. Г., Трифонов А. А., Курский Ю. А., Фукин Г. К., Баранов Е. В.

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

Гидридные комплексы лантаноидов, содержащие циклопентадиенильные лиганды, нашли применение в качестве катализаторов различных превращений непредельных субстратов. В свою очередь боргидридные производные успешно используются в катализе процессов полимеризации полярных и неполярных мономеров.

Настоящая работа посвящена синтезу гидридных и боргидридных комплексов лантаноидов в гуанидинатном ( $L = \{R_2NC(N-R^1)_2\}^-$ ,  $\{R_2NC(N-R^2)_2\}^-$ , где  $R = -SiMe_3$ ,  $R^1 = -iPr$ ,  $R^2 = -Cy$ ) лигандном окружении, а также изучению их каталитической активности.

По реакции алкильных комплексов  $\{R_2NC(N-R^1)_2\}_2LnCH_2SiMe_3$  с  $PhSiH_3$  синтезирован ряд димерных гидридных комплексов лантаноидов  $[\{R_2NC(N-R^1)_2\}_2LnH]_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd, Yb, Lu$ ) и исследована их каталитическая активность в реакциях полимеризации этилена, пропилена и стирола. Обнаружено, что в зависимости от радиуса атома металла фрагменты могут находиться как в скошенной, так и в заслоненной конформации.



Бисгуанидинат боргидридные производные лантаноидов  $\{R_2NC(N-R^1)_2\}_2Ln(BH_4)2Li(THF)_2$ ,  $\{R_2NC(N-R^2)_2\}_2Ln(BH_4)2Li(THF)_2$  были получены взаимодействием трисборгидридов металлов с гуанидинатом лития  $\{R_2NC(N-R^1)_2\}Li$ ,  $\{R_2NC(N-R^2)_2\}Li$  и выделены в виде ate-комплексов с  $LiBH_4$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 05-03-32390.



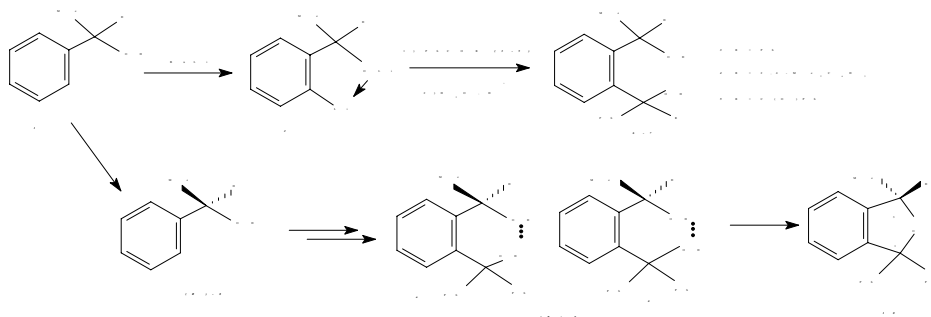
# СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ $\delta$ -ДИОЛОВ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА

Соколовская Е.Ю., Шишкина И.Н., Демьянович В.М.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Синтез хиральных бифункциональных соединений является одной из наиболее актуальных проблем современной органической химии.

Нами показана возможность синтеза диолов на основе 1-фенилэтанола (**1**) через стадию о-лителирования. Изучена стереохимия конденсации о-лителированного **1(2)** с карбонильными соединениями **3-5** и показано, что в случае **4,5** реакция протекает диастереоспецифично, что обусловлено стерическими и электронными факторами.



(R)-1-фенилэтанол (**8**; о.ч.100%) получили расщеплением через соль кислого фталата **1** с (-)-1-фенилэтиламином. Из (**R**)-**8** конденсацией с бензофеноном получен оптически активный диол **9**. По данным ПМР-спектра диол **9** в растворе существует в виде двух циклических структур (**9a,b**), образованных внутримолекулярными водородными связями.

Циклизацией диола (**R**)-**9** синтезирован (S)-1,3-дигидро-1,1-дифенил-3-метил-изобензофуран (**10**) в энантиомерно чистом виде. Строение **10** и (S)-конфигурация углерода C3 установлены из сравнения с полученным другим способом (**R**)-**10** [1]. Изменение конфигурации хирального центра исходного (**R**)-**8** позволило предположить S<sub>N</sub>2 механизм циклизации.

Литература:

1. И.Н.Шишкина, А.А.Кузнецова, А.С.Бородков, В.М.Демьянович, К.А.Потехин, А.В.Чеснова, Н.С.Зефилов. "Стереохимия циклизации  $\delta$ -[(S)-1-фенилэтил]аминоспиртов в хиральные 1,3-дигидроизобензофураны". Доклады РАН. 2005.Т.405.№2. С.213-217

# НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ 5,6-ДИГИДРО-4Н-1,2-ОКСАЗИНОВ

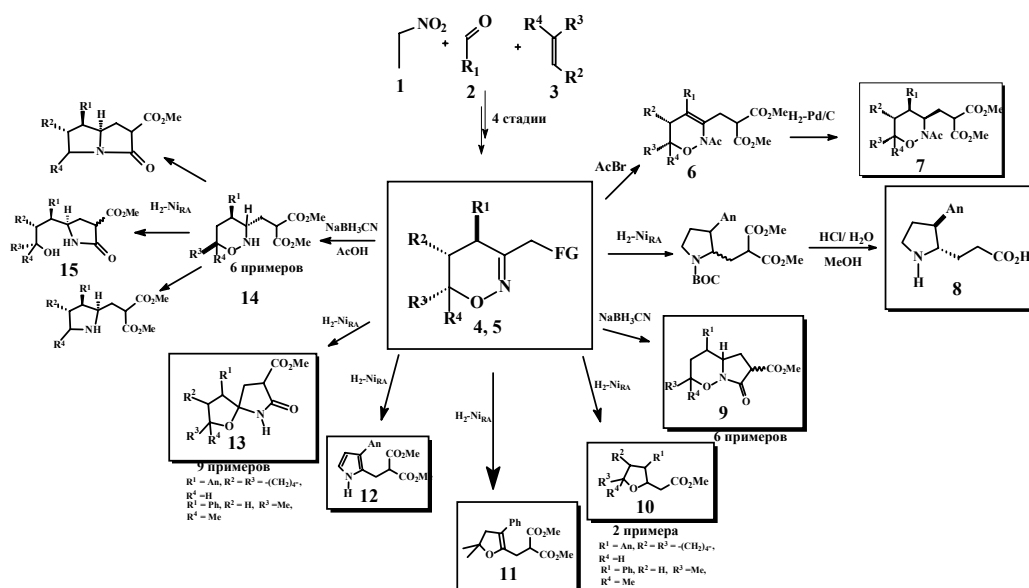
Сухоруков А. Ю., Лесив А.В., Хомутова Ю.А., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А.

*Высший химический колледж РАН,*

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского*

1,2-Оксазины используются в органической химии как удобные предшественники аминокислот, аминоспиртов, пирролидинов и других азотсодержащих соединений [1,2]. Единственным фактором, ограничивающим широкое применение оксазинов в тонком органическом синтезе является отсутствие удобных подходов к их синтезу. В нашей лаборатории в ходе фундаментальных исследований по силилированию циклических нитронатов был разработан новый метод синтеза ранее недоступных полифункционализированных оксазинов [3].

В настоящей работе детально рассмотрены перспективы использования такой стратегии в синтезе различных природных азотсодержащих соединений и их аналогов, в том числе  $\beta$ - и  $\gamma$ - аминокислот. Основное внимание было уделено изучению реакций восстановления различных карбокси-замещенных оксазинов **4** и **5**. В ходе этих исследований выявлены новые закономерности гидрирования оксиминофрагмента. Основные результаты приведены на следующей схеме.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05-03-08175 и 06-03-32607).

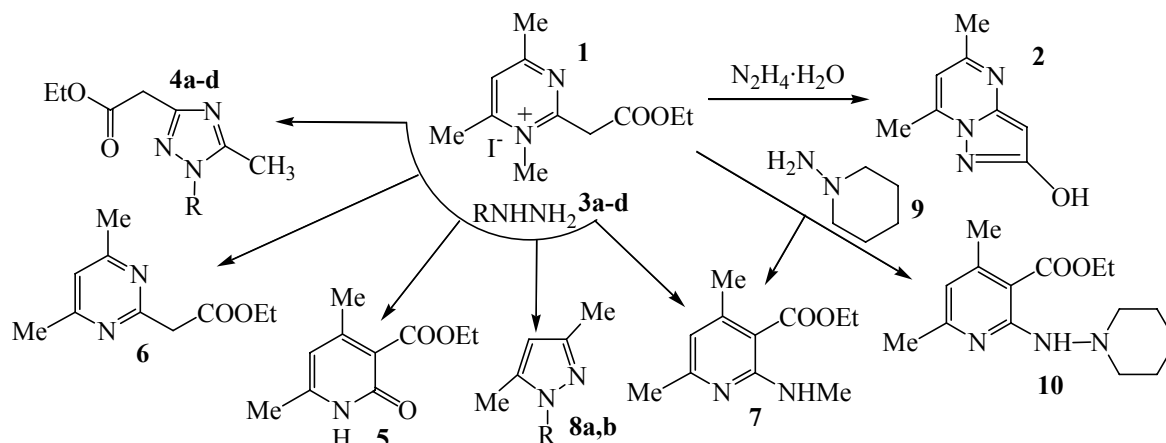
1. S.E. Denmark, M. Juhl, *Helv. Chim. Acta*, 85, 2002, 3712.
2. M. Buchholz, H.U. Reissig, *Eur. J. Org. Chem.*, 18, 2003, 3524-3533.
3. M.S. Klenov, A.V. Lesiv, Y.A. Khomutova, I.D. Nesterov, S.L. Ioffe, *Synthesis*, 2004, 1159.

# ГИДРАЗИНОЛИЗ ИОДИДА ПРОИЗВОДНОГО

## 1,2-ДИАЛКИЛПИРИМИДИНИЯ

Тадевосян Д.А., Данагулян Г.Г.

Институт органической химии НАН Республики Армения



3,4,8 R = a CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, b CH<sub>2</sub>COOEt, 3,4 R = c CH<sub>2</sub>Ph, d n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

При действии гидрата гидразина иодид 1 трансформируется в пиразоло[1,5-а]пиримидин 2, получающийся по схеме новой перегруппировки, описанной нами недавно [1].

Монозамещенные гидразины 3a-d рециклизуют соль 1 в производные 1,2,4-триазола 4a-d, выходы которых, при проведении реакции без растворителя, повышаются. При взаимодействии в воде того же иодида 1 с гидразинами 3a-d основным продуктом превращения становится пиридон 5, наряду с которым могут образоваться также продукты деметилирования 6, перегруппировки Коста-Сагитуллина 7, пиразоло[1,5-а]пиримидин 2 и производные пиразола 8a,b (последние получают из гидразинов 3a,b, соответственно).

Реакция соли 1 с N-аминопиперидином в основном приводит к пиридину 10 - продукту "перегруппировки Коста-Сагитуллина с переаминированием". В данном случае гидразин 9 вступает в реакцию в качестве первичного амина [2]. Помимо соединения 10 в ходе рециклизации образуется и продукт нормальной перегруппировки Коста-Сагитуллина – 2-метиламинопиридин 7.

Выполнено при поддержке грантов NFSAT RA-US CRDF (CH 090-02/12040) и CRDF (ARB2-2640-YE-05), а также в рамках темы 0543 Министерства науки и образования РА.

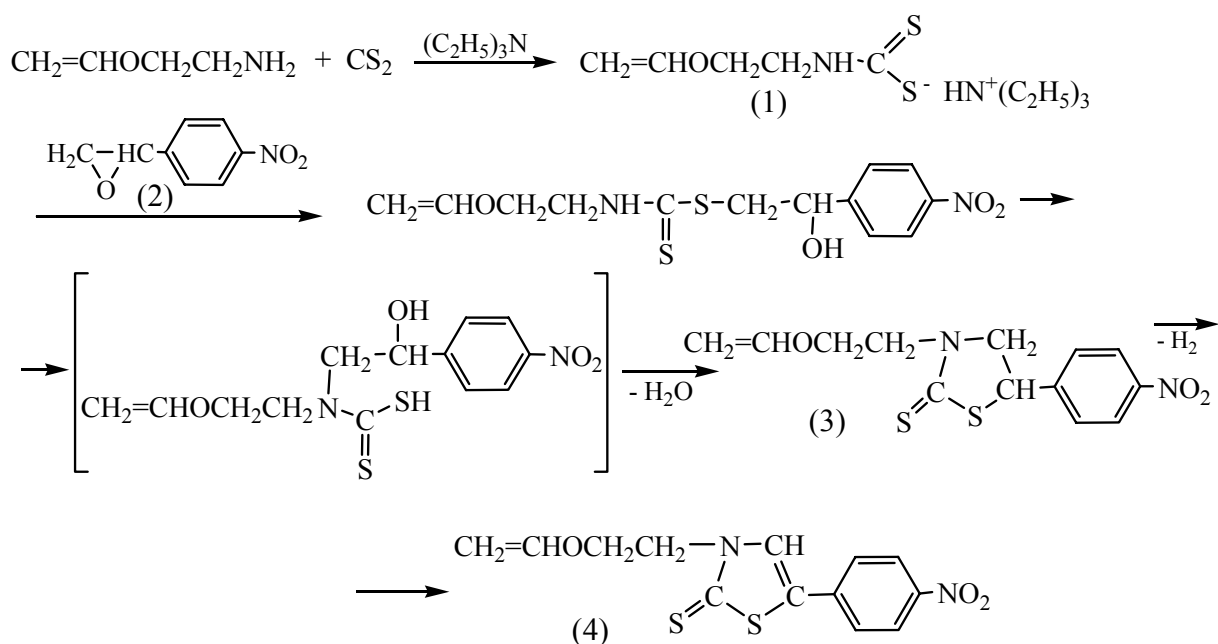
1. Г.Г.Данагулян, Д.А.Тадевосян, Р.А.Тамазян, Г.А.Паносян, ХГС, N2, 262 (2006)
2. G.G.Danagulyan, L.G.Sahakyan, A.R.Katritzky, S.N.Denisenko, Heterocycles, **53**, 419 (2000).

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА *l*-НИТРОФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛИНА

Ибраев М.К., Такибаева А.Т., Казербаева Б.Д., Фазылов С.Д.,  
Нуркенов О.А., Газалиев А.М.

*Институт органического синтеза и углекислотной химии Казахстана, Караганда*

С целью поиска новых биологически активных веществ нами проведено взаимодействие из 2-винилоксиэтилдитиокарбамата триэтиламмония (1), полученного *in situ*, с *n*-нитрофенилоксираном (2). Реакцию проводили в спиртовой среде при эквимольном соотношении реагирующих веществ.



Состав и строение 5-(4-нитрофенил)-3-(2-(винилокси)этил)тиазол-2(3H)-тион (4) доказано данными ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа, исходя из которых и был предложен механизм образования соединения (4). Переход тиазолидина (3) в тиазолин (4) можно объяснить присутствием нитрогруппы, т.е. какая-то часть продукта восстанавливается до соответствующего амина, одновременно дегидрируя тиазолидин. Аналогичное явление наблюдается в синтезе хинолинов по Скраупу [1].

### Список литературы

1. Бортон Д., Уоллис У.Д. Общая органическая химия. Т 8. Азотсодержащие гетероциклы / Под ред. Н.К. Кочеткова – М.: Химия, 1985. 752 с.

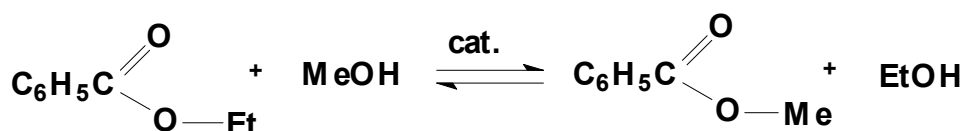
# ТВЕРДЫЕ СУПЕРКИСЛОТЫ КАК НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Ушакова Л.Л., Лермонтов С.А.

*Институт физиологически активных веществ Российской академии наук*

Кислотные катализаторы играют огромную роль в органической химии. В последнее время появился новый класс твердых суперкислот - нанесенные на окиси металлов соли железа, никеля и т. д. Применение этих систем в органическом синтезе практически не изучено. Особенно перспективно применение таких твердых суперкислот в промышленных процессах, что связано с удобством отделения и регенерации катализатора после процесса.

Мы нашли, что сульфаты Ni (II) и Fe (III), нанесенные на окись алюминия, эффективно катализируют реакцию переэтерификации этилбензоата метанолом:



Нами определены оптимальные условия этой реакции (температура, время, состав и способ приготовления суперкислотных катализаторов). Показано, что полученные катализаторы не уступают концентрированной серной кислоте по эффективности, но превосходит её по удобству работы.

Эта реакция является модельной для реакции получения метиловых эфиров длинных органических кислот, используемых в качестве биодизельного топлива. В связи с этим полученные нами катализаторы могут иметь серьезное промышленное применение.

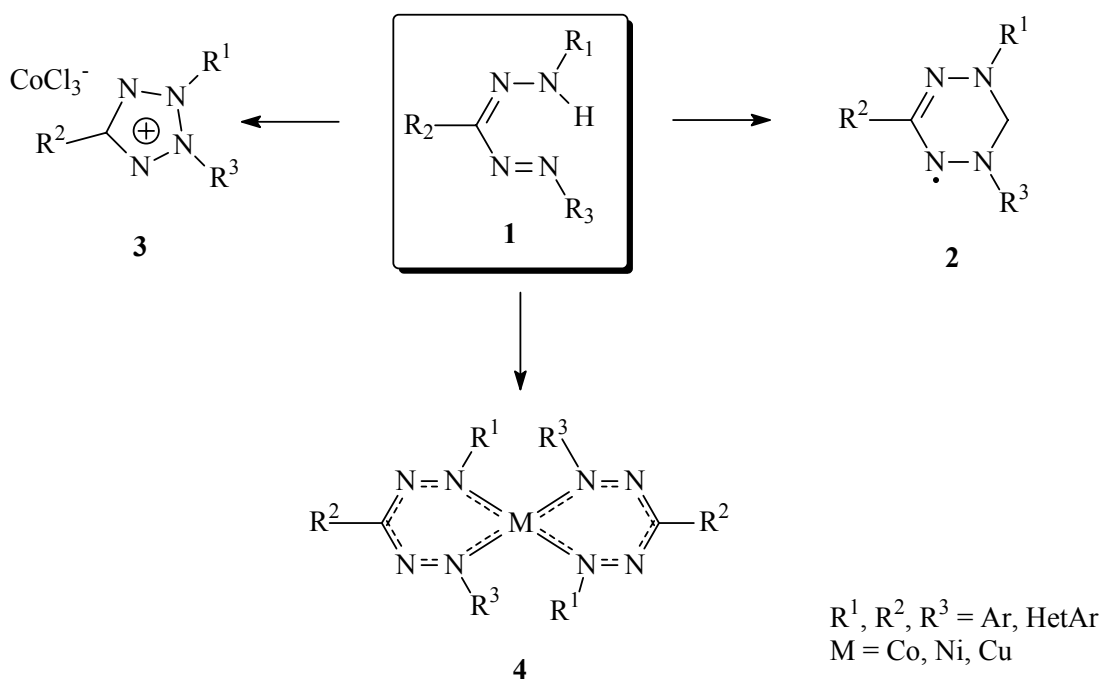
# ГЕТАРИЛФОРМАЗАНЫ КАК ИСХОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И МЕТАЛЛОЦИКЛОВ

Фролова Н.А., Вацадзе С.З., Зык Н.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Формазаны (1,2,4,5-тетраазапента-1,3-диены) относятся к соединениям с богатым набором химических превращений. Одним из современных направлений в химии формазанов является их использование в синтезе соединений с важными прикладными свойствами.

В данной работе разработаны методы получения гетарилформазанов **1**, которые далее были исследованы в реакциях получения пяти-, шестичленных гетероциклов и металлоциклов (тетразолиевых солей **3**, вердазильных радикалов **2** и бисформазанатов **4** соответственно).



В докладе рассмотрены результаты исследования **1-4** физико-химическими методами (РСА, ЯМР, ЭПР, магнитная восприимчивость) и потенциал металлолигандов **4** в создании бесконечных супрамолекулярных ансамблей.

Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку (грант №03-03-32401)

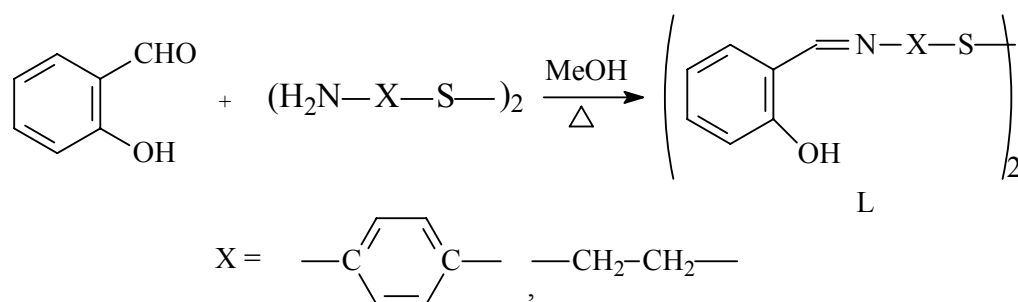
## НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ МОНОСЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ Au

Чернышева А.Н., Антипин Р.Л., Мажуга А.Г.

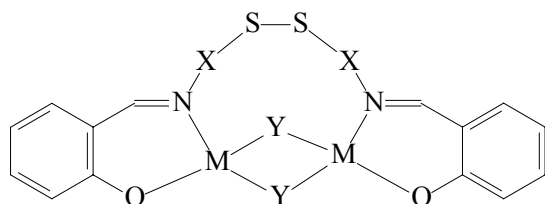
*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

В настоящее время большой интерес вызывают самоорганизующиеся монослои (САМ), образующиеся при адсорбции тиолов или дисульфидов, содержащих дополнительные хелатирующие группировки, способные к комплексообразованию с переходными металлами. Такие САМ перспективны для использования в катализе и для моделирования механизма действия природных металлоферментов, встроенных в биологические мембраны.

Нами синтезирован ряд ранее неописанных лигандов на основе салицилового альдегида и 4,4'-диаминодифенилдисульфида или 2,2'-диаминодиэтилдисульфида по схеме:



Полученные лиганды использовались в реакциях комплексообразования с солями Co(II), Cu(II) и Ni(II). В случае использования хлоридов металлов реакцию проводили в присутствии триэтиламина. Выделенные координационные соединения состава  $\text{M}_2(\text{L})\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{OAc}$ ), согласно данным ИК- и электронной спектроскопии, а также элементного анализа имеют следующее строение:



$\text{X} = \textit{para}\text{-C}_6\text{H}_4, (\text{CH}_2)_2$   
 $\text{Y} = \text{Cl}, \text{OAc}$   
 $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$

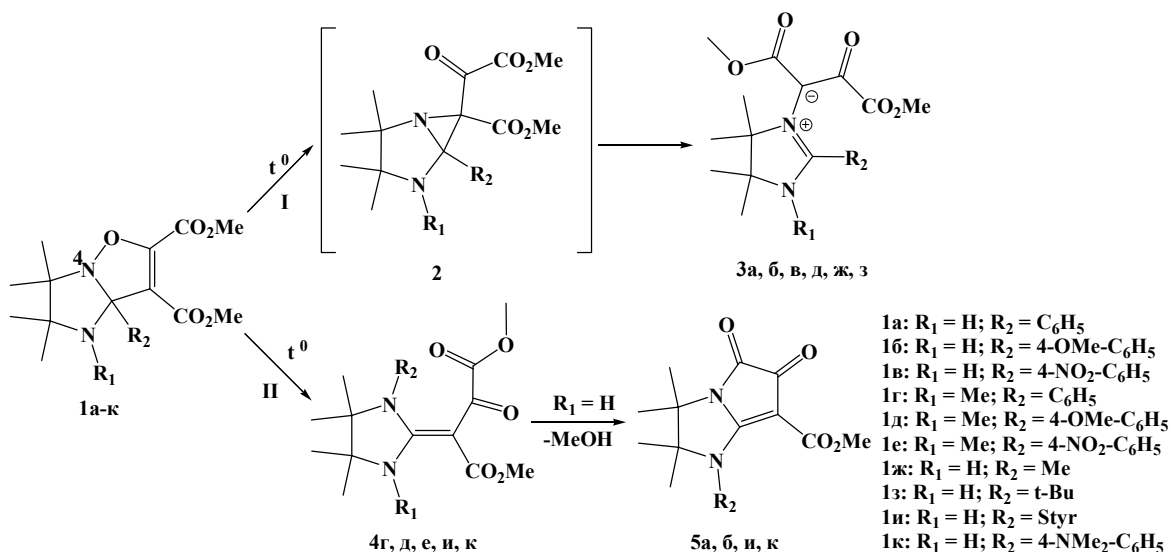
Адсорбция синтезированных лигандов и комплексов на поверхности золота была доказана электрохимически методом ЦВА на золотом электроде, а также данными микровзвешивания на кварцевом резонаторе и по изменению контактного угла натекания воды на модифицированной поверхности Au.

# ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-7А- R-1,2,3,7А-ТЕТРАГИДРОИМИДАЗО[1,2В] ИЗОКСАЗОЛА

Чуканов Н. В.

Новосибирский государственный университет

Производные ряда 7aR-1,2,3,7a-тетрагидроимидазо[1,2b] изоксазола **1** полученные нами впервые [1], вследствие чего, примеры перегруппировок для этих соединений в литературе отсутствуют.



Нами обнаружено, что для соединений **1** возможно протекание двух конкурентных перегруппировок. Продуктами первой из них (путь I) являются илиды **3**, образование которых, по всей видимости, протекает через ацилазиридиновый интермедиат **2**. В ходе второй перегруппировки (путь II) происходит разрыв связи N-O с одновременной миграцией заместителя R<sub>2</sub> (R<sub>2</sub> = Ar, Styr) к атому азота N-4 с образованием енаминокетонов **4**. В тоже время, процесс миграции заместителя R<sub>2</sub> нехарактерен для подавляющего большинства 2,3-дигидроизоксазолов. В случае N-незамещённых соединений **4** (R<sub>1</sub> = H) происходит их дальнейшая циклизация, приводящая к продуктам **5**.

На основании экспериментальных данных по влиянию природы заместителей R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и полярности растворителя на скорость образования продуктов миграции заместителя R<sub>2</sub>, а также данных *DFT* расчётов предложена модель согласованного процесса для этой перегруппировки.

1. S.A. Popov, N.V. Chukanov, G.V. Romanenko, T.V. Rybalova, Y.V. Gatilov, V.A. Reznikov, // *J. Het. Chem.*, **2005**, (accepted for publication).

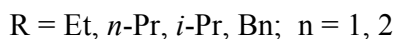
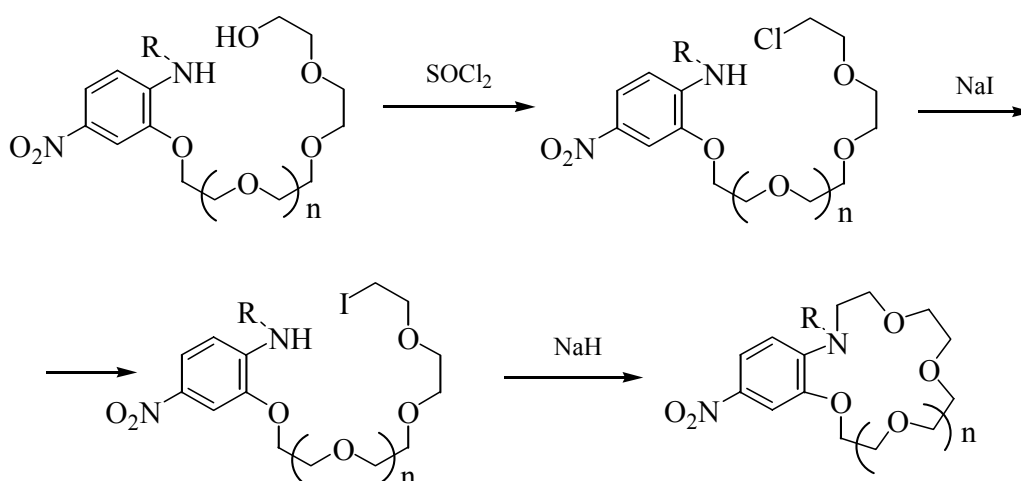


## СИНТЕЗ НИТРОБЕНЗОАЗКРАУН-ЭФИРОВ

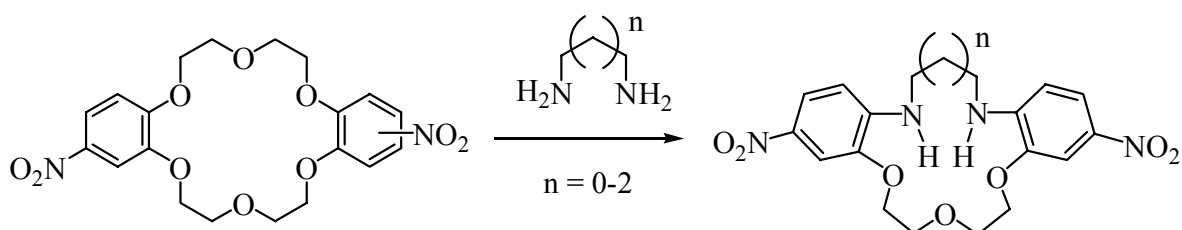
Чуракова М.В., Дмитриева С.Н., Громов С.П.

Центр фотохимии Российской академии наук

С целью увеличения способности к экстракции и модификации комплексобразующих свойств нитробензоазкраун-эфиров, нами был разработан трёхстадийный метод синтеза неизвестных ранее нитробензоазкраун-эфиров с различными заместителями при атоме азота макроцикла.



Также был исследован подход к синтезу динитродибензодиазакраун-эфиров из легкодоступного динитродибензо-18-краун-6-эфира. Метод представляет собой одностадийную трансформацию макроцикла *цис*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, фонда INTAS (грант 2001-0267), Министерства образования и науки РФ и Российской академии наук.

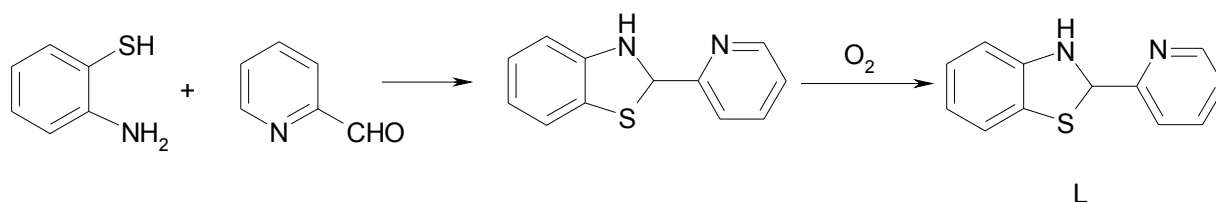
# СИНТЕЗ 2-(2-ПИРИДИЛ)-1,3-БЕНЗОТИАЗОЛА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Ni(II), Co(II) И Cu(II). СТРУКТУРНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Юдин И.В., Мажуга А.Г.

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

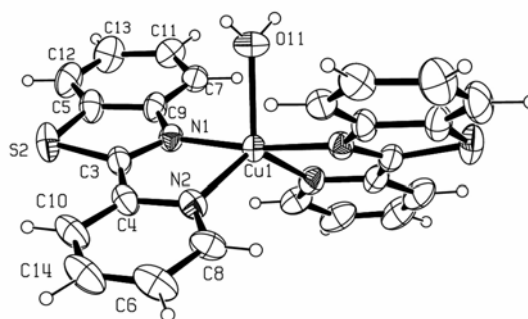
2-Арилзамещенные бензимидазолы, оксазолы и тиазолы представляют собой важный класс биологически активных соединений. 2-Пиридил-замещенные бензотиазолы показывают значительную активность в качестве антигельминтных препаратов и нематоцидов[1]. Известно, что во многих случаях координация с ионами переходных металлов повышает антивирусную и противоопухолевую активность лекарственных препаратов.

2-(2-Пиридил)-1,3-бензотиазол был получен нами по следующей схеме:



Образующийся в качестве первоначального продукта 2-замещенный бензотиазолин окисляется в условиях реакции кислородом воздуха. Структура полученного бензотиазола была доказана данными РСА.

Для получения координационных соединений смесь лиганда и хлорида или перхлората металла в соотношении 1:1 или 1:2 нагревали в этиловом спирте, после охлаждения раствора продукты кристаллизуются в виде окрашенных соединений состава  $M(L)Cl_2 \cdot nH_2O$  или  $M(L)_2(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Полученные комплексные соединения были охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии в видимой и УФ областях, данными элементного анализа, а в случае  $Cu^{II}(L)_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  – РСА (см. рис.).



Проведено электрохимическое исследование полученных лиганда и комплексов методами ЦВА и ВДЭ. Показано, что две первые стадии восстановления всех исследованных комплексов происходят «по металлу».

1. R.D. Haugwitz, R.G. Angel, G.A. Jacobs, B.V. Maurer, J. Med. Chem., 1982,25,969.

## **Отделение «Кафедра английского языка»**

**Кафедра английского языка благодарит компанию «МИГЕКОН» за оказанную финансовую помощь в проведении данной секции конференции.**

### **Состав жюри:**

<b>Кутепова М.М.</b>	зав. каф, к.п.н. – председатель
<b>Андреева О.К.</b>	ст. преп. – зам. председателя
<b>Тимошин С.Е.</b>	аспирант – секретарь
<b>Буданова Г.А.</b>	ст. преп.
<b>Гладилин А.К.</b>	ст. н. сотр., д.х.н.
<b>Дружинина Л.Н.</b>	ст. преп.
<b>Марьяновская О.В.</b>	ст. преп., к.фил.н.
<b>Семёнова Н.П.</b>	ст. преп.
<b>Тарасенко Л.В.</b>	ст. преп.
<b>Шевельков А.В.</b>	доцент, д.х.н.

**THE PECULIARITIES OF DIBENZOTHIOPHENE BIOTRANSFORMATION  
BY *RHODOCOCCUS* SP. DBT STRAIN**

Anyusheva M.G., Zakharyants A.A., Kalyuzhnyi S.V.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

The problem of oil distillates deep desulfurization is very important for oil-refining industry. Oil contains sulfur as inorganic sulfur, organic sulfides, thiophenes derivatives etc. Sulfur compounds in petroleum induce equipment corrosion during processing. Besides, combustion of sulfur-containing fuels leads to SO<sub>x</sub> formation and, hence, to acid rain. One of the promising desulfurization techniques, in addition to conventional hydrodesulfurization method, includes an application of microorganisms, which are able to degrade C-S bonds in dibenzothiophene derivatives. Some microorganisms can remove sulfur with breaking the skeleton of the molecule. But it is known that all examined *Rhodococcus* species were capable to carry out selective removal of sulfur from such sulfur organic compounds in oil as dibenzothiophene (DBT) derivatives without breaking C-C bonds and hence without decreasing the octane level of fuels. It is so called 4S-pathway in which 2-hydroxybiphenyl (2-HBP) derivatives and sulphite are the dead products.

All experiments were performed with previously isolated strain of *Rhodococcus* sp. DBT. In spite of the fact that strain belongs to the *Rhodococcus* brunch, we could not detect final product of 4S-pathway – 2-HBP. Complementary experiments revealed that transformation of DBT into DBT monoxide (DBTO) was the only analogous reaction. The most surprising fact was that DBT dioxide (DBTO<sub>2</sub>) was not used by the strain. It was shown by several investigators that the enzyme from *Rhodococcus* sp. IGTS8 named DszC was capable of sequential oxidation of DBT into DBTO and DBTO<sub>2</sub>. We can assume that enzyme from *Rhodococcus* sp DBT is to some extent different from DszC. Examination of the cultural liquid revealed high content of phenol compounds, so it was concluded that DBT transformation accomplished with break of one or few C-C bonds. By now there are no known species that are capable of breaking C-C bonds of DBTO without preceding its oxidation. Thus we showed that the way by which strain *Rhodococcus* sp. DBT transforms dibenzothiophene is unique and greatly differs from the 4S-pathway. Nowadays it is the only *Rhodococcus* strain that does not follow this scheme.

Dibenzothiophene is a toxic compound for many living creatures. Thus investigation of the biotransformation pathway makes a great contribution to our understanding of similar oil compounds degradation in nature.

# QM/MM MODELING OF LARGE BIOMOLECULAR SYSTEMS: INVESTIGATION OF MECHANISM OF SEDOLISIN CATALYTIC ACTION

Bravaya K.B., Bochenkova A.V., Nemukhin A.V.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Sedolisin is the member of recently discovered and characterized enzyme family of serine-carboxyl peptidases. Most of serine-carboxyl peptidases are bacterial enzymes with the optimum of catalytic activity lying in the acidic pH area. CLN2, the only human peptidase in the family, was found to be responsible for neurodegenerative disease. These peptidases were classified as serine proteases on the basis of tertiary structure similarities between sedolisin and subtilisin, a serine protease [1]. However, these enzymes have unique catalytic triad Glu-Asp-Ser instead of Ser-His-Asp common for serine proteases and mechanism of their catalytic action hasn't yet been determined.

In this study we present hybrid quantum chemistry and molecular mechanics (QM/MM) modeling of a substrate peptide bond hydrolysis by Sedolisin. The “mechanical embedding” QM/MM technique implemented in the PC GAMESS program package was used. As a model substrate the aminoacid sequence Arg-Gly-Phe-Phe-Tyr-Thr from insulin B-chain, known to be hydrolyzed by Sedolisin, was taken. The geometry configuration of enzyme-substrate complex (ES) for the following QM/MM computations was obtained by molecular dynamics simulations with the program package NAMD 2.5. The atoms coordinates for starting protein geometry were taken from X-ray Sedolisin structure (PDB code 1NLU). The reaction path along the suggested reaction coordinate from the ES to acylenzyme (AE) was computed by QM/MM method, where QM part (47 atoms; 6-31+G\*) was treated by DFT with functional PBE0 and AMBER force field was used for modeling the MM part of the system (~2500 atoms).

It was found that in spite of current classification as a serine protease the mechanism of sedolisin catalytic action is more similar to aspartic peptidases mechanism with the catalytic water molecule replaced by Ser aminoacid residue. The only feature of the catalytic mechanism considered to be common to serine peptidases is formation of a covalent substrate-enzyme bond at the stage of the nucleophilic attack. Obtained activation barrier of 16 kcal/mol proves the suggested mechanism.

1. Wlodawer A., Li M., Dauter Z., Gustchina A., Uchida K., Oyama H., Dunn B.M., Oda K. 2001 // *Nature Struct. Biol.*, 8, 442-446.

# CATIONIC BLOCK COPOLYMERS FOR DELIVERY OF OLIGONUCLEOTIDES

Валеева Ю.К.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Synthetic oligodeoxynucleotides (ODNs) are widely investigated in pharmacy and medicine as highly selective inhibitors of distinct pathological processes. Practical application of ODNs in clinical practice is limited because of their low ability to permeate through biological membranes. To overcome this problem, a number of approaches has proposed, the most convenient among them being based on the formation of electrostatic complexes of ODNs with cationic polymers. The application of polycations in practice is limited because of their toxicity and low ability to disturb cell membranes and facilitate ODN permeation into cytoplasm. The present work is focused on the design and synthesis of novel polymeric carriers consisted of polycationic and hydrophobic blocks, which are able to interact with ODNs via electrostatic forces and perturb cell membranes due to insertion of their hydrophobic block.

Block copolymers of Pluronic (three block copolymers of ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO)) and N,N-dimethyl-aminoethylmethacrylate (DMAEMA) were synthesized via ATRP technique of controlled radical polymerization. This approach is based on the chain reaction between alkyl halides and olefines in the presence of Cu(I) complexes. Pluronic L61, P85 and F127 differed by molecular masses and the lengths of EO and PO blocks were used as macroinitiators to obtain copolymers of DMAEMA with average degree of polymerization about 100.

The obtained polymers were able to form stable complexes with ODNs even in the salt solutions with physiological ionic strength as assessed by fluorescent spectroscopy. Interaction of the copolymers with artificial lipid bilayers (small monolamellar liposomes) caused membrane permeabilization, which indicated their high membrane activity. At the same time, the toxicity of the copolymers for cells in the culture was rather low, suggesting that the copolymers of DMAEMA and Pluronic can be applied to facilitate oligonucleotides delivery into a cell.

# THE ROLE OF DONOR ORGANIC LIGANDS IN METAL COMPLEXES' CATALYZED RADICAL REACTIONS

Gantman M.G., Tarkhanova I.G.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

This work aims at comparative investigation of donor ligand nature's influence on CCl<sub>4</sub> addition to olefins and oxidative coupling of mercaptans.

We have estimated earlier, that thiol oxidation in non-polar media is mostly active catalyzed by copper complexes and the carbon tetrachloride addition by both copper and iron complexes [1]. In case of iron the radical mechanism competes with the acidic one. In both cases the activity is inherent to complexes that contain nitrogen atoms in the coordination sphere of metal. For that the most convenient model system for investigation was the system, containing copper complexes with nitrogen-containing ligands. The ligands of that kind can participate in the following processes: the reduction of divalent copper to the univalent state, interaction with carbon tetrachloride forming trichloromethyl radicals, the chain transfer [2]. And in the transformations of carbon tetrachloride the highest activity is exhibited by aromatic aminoalcohols, moreover, these ligands display a rather appreciable catalytic activity in its additions to olefins even at the absence of transition metal.

The reaction of mercaptan oxidation can be catalyzed effectively by complexes with aliphatic aminoalcohols (such as monoethanolamine) and aminoacids, though strong donors (such as aromatic aminoalcohols and amines) influence negatively the catalytic activity of copper compounds. Moreover the additions of these donors to active complexes lower the activity and stability of catalysts. Strong stabilization of divalent copper and correspondingly the decrease of copper reduction by mercaptan rate can account for that fact. The stabilization of univalent copper (the mercaptan complex) also results in total disappearance of catalytic activity.

The work is supported by RFBR grant № 06-03-32394a.

1. V.V. Smirnov, I.G. Tarkhanova, A.I. Kokorin, D.S. Tsvetkov, *Kinetika i Kataliz*, v. 46, 2005, # 6, p. 909
2. I.G. Tarkhanova, M.G. Gantman, A.O. Chizhov, V.V. Smirnov *Russian Chemistry Bulletin*, in press.

# THE USE OF IONIC LIQUIDS FOR MODIFICATION OF CELLULOSE - BASED MATERIALS WITH ANALYTICAL REAGENTS

Egorov V.M.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Nowadays, non-covalent modification of solid supports (e.g. cellulose) with analytical reagents is a popular approach to producing sorbents for preconcentration and determination of metal ions. Interesting variation of non-covalent modification is ‘capture’ of analytical reagent from solution during precipitation of dissolved solid matrix. This method can work if analytical reagent and solid matrix can be jointly dissolved in the same solvent. It is well known that certain imidazolium-based ionic liquids (IL; liquid at room temperature organic salts) can dissolve cellulose. It is important that cellulose can be easily reconstituted by mere adding water. Notably, these ILs can also dissolve many analytical reagents. Herein, we report on the investigation of dissolution of cellulose in ionic liquids and successful modification of cellulose matrix with organic reagents.

Dissolution of cellulose in ILs (1-butyl-3-methylimidazolium chloride, BMImCl; 1-butyl-2,3,-dimethylimidazolium chloride, BM<sub>2</sub>ImCl) upon microwave and thermal heating was investigated and compared. The best solubility of cellulose was observed at thermal heating in BMImCl.

Immobilization of analytical reagents via joint dissolution in IL followed by precipitation was investigated. We have found two reagents that can be effectively immobilized in that manner: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN). Films modified with PAN and TAN are stable in aqueous media in wide pH interval. Physical, physicochemical and sorption properties of obtained materials were investigated, as well as peculiar features of the films’ microscopic structure and their behavior at contact with aqueous solutions. The reagent capacity of PAN-modified film was found to be  $n \cdot 10^{-3}$  mol/g. The optimal conditions for metal sorption from aqueous media and for metal determination were found. Modified cellulose films are suitable for quantitative determination of transition metal cations (Ni, Mn, Zn;  $n \cdot 10^{-5}$  M) in aqueous solutions by colorimetric technique using optical scanner. The films are easy to regenerate and reuse.

We are much indebted to Prof. Yu. Zolotov who inspired this work, as well as to Profs. V. Ivanov, N. Nikonorova, I. Kubrakova, K. Bogolitsin. Thanks are also due to Russian Foundation for Basic Research for the financial support (Grant № 05-03-32976).



# INCORPORATION OF SIDE – CHAIN GROUPS OF BASIC AMINO ACIDS INTO OLIGONUCLEOTIDES VIA THE 2'-POSITION OF URIDINE

Kazanova E.V.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Chemically modified oligonucleotides and their conjugates represent potent tools to block gene expression within cells in culture, and are being studied as potential therapeutic agents in humans. Design of different types of oligonucleotide-based artificial ribonucleases has been attracting a significant interest, mainly because these compounds may target mRNA or viral RNA. Synthetic chemistry offers wide design opportunities for the construction of novel nucleic acid-based enzymes. Studies we present here were motivated by the need to develop a convenient method for the introduction of specific amino acid functional groups, e.g. those of histidine and lysine, into oligonucleotides. Since nucleobases in the core regions of ribozymes are often involved in various non-covalent interactions important for maintaining structure and function, the sugar part of nucleosides, particularly its 2'-position, seems to be an attractive site for ligand attachment.

Our general scheme of preparation of the 2'-amino acid-functionalised uridine 3'-phosphoramidites involves 2'-*O*-alkylation by a benzyloxycarbonylmethyl group, which can then be reduced to the corresponding 2-alkoxyethanol and attached to the  $\alpha$ -amino group of an amino acid *via* a carbamate linkage. After solid-phase assembly and deprotection, the resultant oligonucleotides display pendant 2'-imidazole and 2'-aminoalkyl groups.

# FORMULATION OF X-RAY FLUORESCENCE EXCITATION DURING STANDARDLESS ANALYSIS BY FUNDAMENTAL PARAMETER METHOD

Monogarova O.V.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

The theoretical calculation of element contents by fundamental parameter method (FPM) is widely used for fast and cheap standardless X-ray fluorescence (XRF) analysis of complex multicomponent subjects. The serious problem of this powerful technique – low accuracy of the determination results – is due to the absence of correct *a priori* information about analysed sample and working parameters of used XRF spectrometer. On this reason, in particular, for formulation of X-ray fluorescence excitation one traditionally uses universal simulated spectrum of primary radiation instead of real emission spectrum of X-ray tubes that can be measured under plant conditions only [1]. In this work the laboratory way of determination of X-ray tube emission spectrum for sequential wavelength-dispersive XRF-spectrometer was developed. This approach is based on the identity of experimentally measured XRF-spectrum and X-ray tube emission spectrum distorted during interaction of primary radiation with sample and spectrometer units. The technique includes the stages of measurement and subsequent inverse mathematical transformation of X-ray spectrum of special auxiliary sample. It is convenient for periodic accurate definition of X-ray tube emission spectrum as depreciation during exploitation.

Direct mathematical formulation of X-ray fluorescence excitation by mixed (bremsstrahlung and characteristic) spectra of primary radiation needs in too complicated calculations. That is why one mathematically transforms the real polychromatic spectrum of X-ray tube into the virtual monochromatic spectrum with equivalent exciting action. There are some approaches to determination of its parameters that depend on element composition and properties of analysed sample. The least error of standardless XRF analysis results is achieved during application of virtual origin of primary X-rays with so called “equivalent analytical wavelength” [2]. Its value does not depend on the concentration of element being determined. We developed theoretical way of this parameter definition instead of traditional empirical approach. Moreover two formulae for calculation efficient wavelength of excitation spectrum for thin-film samples were proposed in this work. The adequacy of developed ways was tested during FPM-analysis of some standard subjects.

1. V.N. Vasil'ev and et al. Spektry izlucheniya rentgenovskikh ustanovok (Radiation spectra of X-ray apparatus). Reference book. Moscow, Energoatomizdat. 1990. 143 p.
2. R. Tertian, Vie le Sage. // X-ray spectrometry. 1976. V. 5. P. 73-83.

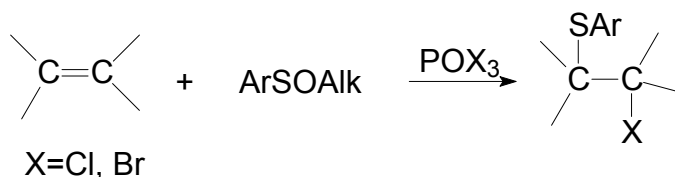
## NOVEL REAGENTS FOR HALOSULFENYLATION OF ALKENES

Mukhina O.A., Gavrilova A.Y.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Halosulfenylation of alkenes is a synthetic method of great importance, which allows obtaining  $\beta$ -halogenosulfides in a single-step reaction. Chlorosulfenylation is especially widely utilized in modern organic synthesis. Many chlorosulfenylation techniques are known. The most usual way is to utilize sulfenylchlorides as sulfenyating agents [1]. However, such method has many drawbacks. For one, sulfenylchlorides are unstable, which makes their storage impossible. Then, the proceeding of reaction requires quite harsh conditions, which makes this method unsuitable for obtaining some vulnerable compounds. Moreover, this technique is inapplicable for bromosulfenylation reactions because of non-stability of corresponding sulofenylbromides [2].

The solution to this problem is the use of sulfenate ethers activated with phosphorus (V) oxohalides.



Reaction is characterized by simplicity of performance, high yields, ready availability of reagents. Absence of by-products and readiness of  $\beta$ -halogenosulfides isolation are also worth mentioning.

The stereochemistry of reactions confirms the electrophilic mechanism of reaction. Absence of rearrangement products suggests that reagents are of relatively low efficient electrophility.

1. Krimer M. Z., Smit V. A., Shamshurin A. A., Dokl. Ak. Nauk., 1973, 208(4), 864
2. Beloglazkina E. K., Tyurin V. S., Titanyuk I. D., Zyk N. V., Zefirov N. S., Dokl. Ak. Nauk., 1995, 344(4), 487

# THE APPLICATION OF IONIC LIQUIDS IN DESULFURISATION OF OIL

Nefedieva M.V., Kustov L.M.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Ionic liquids (or room-temperature molten salts), which are typically formed from an organic onium-type cation and an inorganic anion, have been known since the early 20th century. They are used as an ecologically friendly alternative to conventional organic solvents, benign catalytic media in many chemical processes, or as electrolytes has been emerged. Fast progress in this intriguing area calls for a systematic search for new types of ionic liquids, as well as for the extension of the fields of their application as potential catalysts, catalytic media, and electrolytes.

The possibility to specifically vary their physical and chemical properties (for example, ability to absorb S-containing compounds) make them ideal candidates for applications in desulfurisation of gasoline and diesel oil. The traditional hydrodesulfurisation can't cope with the new restrictions of content of S-containing compounds such as thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene. The purpose of my research work was removal of benzothiophene and dibenzothiophene from heptane and mixture of heptane and benzene (model system) with the use of ionic liquids 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate and their electrochemical regeneration.

Extraction of model system containing 500 ppm (part per million) of benzothiophene or dibenzothiophene with MBImBF<sub>4</sub> and MOImBF<sub>4</sub> has been investigated. It has been found that while increasing length of carbon chain of substitute in Imidazolium ring distribution coefficient and degree of extraction rise steeply. For increasing ring of distribution coefficient and degree of extraction cobalt complexes with various organic ligands have been added. It has been discovered that the highest efficiency has been shown by plain complex of phthalocyanine of cobalt.

For regenerating of ionic liquid after having used it for extraction electrochemical methods have been applied. For this purpose voltamperometric curves of pure ionic liquids and with addition of benzothiophene or dibenzothiophene have been obtained. Benzothiophene can be oxidized in the investigated range of potentials and dibenzothiophene can be reduced under existing conditions. The solid product of oxidation of benzothiophene from the electrode has been found to be polybenzothiophene and its structure has been proved by means of IR-spectroscopy.

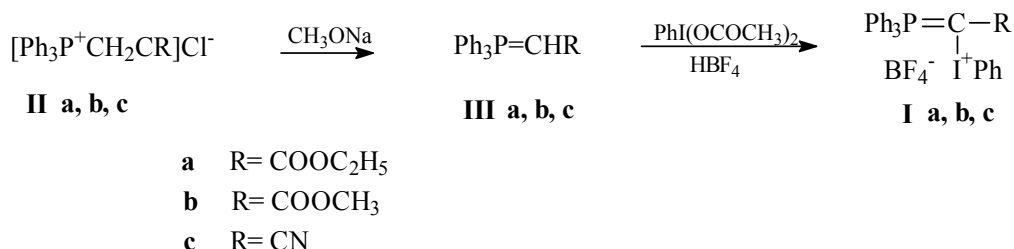
## MIXED PHOSPHONIUM-IODONIUM YLIDES IN REACTIONS OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

Pavlova A.S., Matveeva E.D., Podrugina T.A., Zefirov N.S.

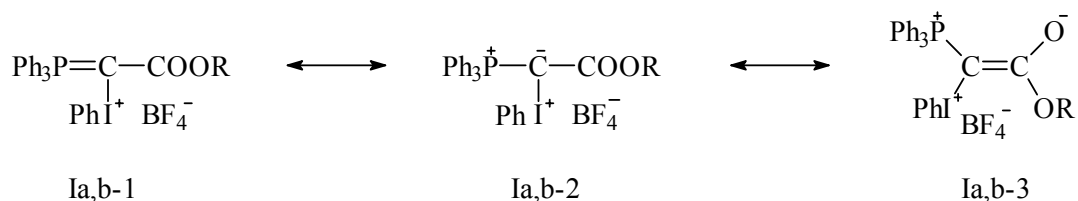
*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Hypervalent iodine compounds have found a wide application in synthetic organic chemistry. It was interesting to know the reactivity of mixed phosphonium-iodonium ylides for synthesis of new classes of organic compounds.

The synthesis of ylide (**Ia**, **Ib**, **Ic**) was carried out from corresponding phosphonium salts. We found that it is possible to perform the synthesis both by selecting intermediate ylide (**III**) (two-step), as well as by sequentially adding the reagents, without separation of ylide (**III**) (one-step) [1].



Ylides (**Ia**, **Ib**, **Ic**) were identified by IR и NMR and elemental analysis. The structure of the ylides (**Ia**, **b**) can be shown as resonance hybrid structure (**I-1**), (**I-2**), (**I-3**).



A high barrier of rotation around the C-COOR (C-CN) bond shows the significant contribution of the type (I-3) structure.

The established structure of ylide suggests its reactive ability in reactions of nucleophilic substitution. Thus, a mixed ylide (**Ia**) emerges as an O-nucleophile in alkylation, silylation and acylation reactions. The reaction of alkylation as the reaction of silylation occurs in two reaction centers simultaneously. In addition to reaction of ylide (**Ia**) as an O-nucleophile it reacts as a reagent in reaction of nucleophilic substitution of the iodonium fragment for the halide anion.

1. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Grishin U.K., Tkachev V.V., Zhdankin V.V., Aldoshin S.M., Zefirov N.S. Zh. Org. Chem., 2003. V. 39, P. 572.

# HOMOGENEOUS HYDROXYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS CATALYZED BY IRON(III) RESORCIN[4]ARENE COMPLEXES

Sakharov D.A.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Homogeneous hydroxylation of aromatic compounds by hydrogen peroxide is very important fundamental reaction. It was reported that aromatic compounds could be hydroxylated by molecular oxygen or hydrogen peroxide when iron ion and certain aromatic enediols are present in a buffered solution under neutral pH (Hamilton system) [1].

In present work we report the design of macromolecular iron complexes of resorcin[4]arenes which combine properties of transition metal complex with molecular recognition abilities. Resorcin[4]arenes are the cyclic oligomers formed by condensation of resorcinol and aliphatic or aromatic aldehydes [2]. They are suitable for formation of stable host-guest inclusion complexes with aromatic compounds. This property was used for molecular recognition of certain benzene derivatives.

Macromolecular iron complexes with resorcinarenes have been synthesized. The structure of complexes were investigated by UV spectroscopy, HPLC, MALDI-TOF, LC-MS spectroscopy and NMR. It was shown that iron react with hydroxyl groups of resorcinarene which lead to quinone-like structures and «host-guest» complexes with substrates are stable.

Complexes have been examined as catalysts for phenol and benzene hydroxylation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous media. It was shown that catalyst activity and selectivity increased due to cooperative binding of substrate by the cavity of resorcin[4]arene and Fe<sup>3+</sup>.

1. G. Hamilton, J. Friedman, P. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 5266-5268
2. D. Cram, S. Karabach, Y. Kim, L. Beczynskyj, K. Marti, R. Sampson, G. Kallemeyn, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 2554-2560

**METALLOPROTEINASE FROM KING CRAB PARALITHODES  
CAMTSCHATICA**

Semyonova S.A.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Metalloproteinase from red king crab *Paralithodes camtschatica* (metalloproteinase PC) has been isolated from “Moricrase” – a protease preparation obtained from king crab hepatopancreas (the digestive organ of king crab).

The protease is able to cleave various protein and peptide substrates – oxidized insulin A- and B-chains, azocasein, azoalbumin. Efficiency of proteolysis depends on substrate length. Metalloprotease PC is an enzyme of broad substrate specificity: it can cleave peptide bonds formed by amino acid residues with acidic and hydrophobic side chains. The enzyme also degrades collagen – the main protein of connective tissue. Thus, it contributes to the therapeutic action of “Moricrase” which is used in medicine to treat scars, wounds and trophic ulcers.

Molecular mass of the enzyme determined by electrophoresis in denaturing conditions equals 22 kDa, the isoelectric point equals 4,3. Metalloprotease PC is inhibited by metal chelators EDTA and orto-phenanthroline and activated by  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Optimal pH for azocasein hydrolysis is 8,5, optimal temperature is 45°C.

Sequence analysis showed that metalloprotease PC is closest in its structure to crayfish astacin – the prototype for a family of extracellular zinc endopeptidases. However, some structural distinctions accounting for differences in substrate specificities of the enzymes were observed.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 05-04-49087).

## **XRF DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND SOLUTIONS USING PRECONCENTRATION ON FILTERS**

Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Combined methods including preconcentration are widely used for determination of trace elements in natural waters and solutions. A promising manner is a combination of group preconcentration and multielemental determination, e. g. X-ray fluorescence (XRF). The absorption and scattering of primary and fluorescent X-ray radiation are related to the composition and surface quality of samples and contribute much to the metrological characteristics of elements determination. Thus, the choice of the most suitable technique of preconcentration for XRF analysis is required.

New methods for XRF determination of As(III), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Se(IV), V(V) and Zn(II), as well as Au(III), Pd(II) and Pt(IV) in various natural, industrial samples and food-stuffs were proposed. These methods included dynamic sorption preconcentration of these elements on cellulose filters with chemically bound aminocarboxylic groups, on filters impregnated with paraffin and tri-n-octylamine. The elements were recovered on filters both as ionic forms and as hydrophobic compounds formed after mixing of the reagent and sample solution streams under dynamic conditions. The detection limits of XRF determination ("SPECTROSCAN" wavelength dispersion XRF spectrometers were used) were 0.1-0.4  $\mu\text{g}$  of elements on filter.

The factors influencing intensity of the fluorescent signal were a subject to theoretical and experimental investigations. It was found that maximum sensitivity of XRF determination is achieved when the elements are distributed on the filter surface but not in the bulk of the filter.

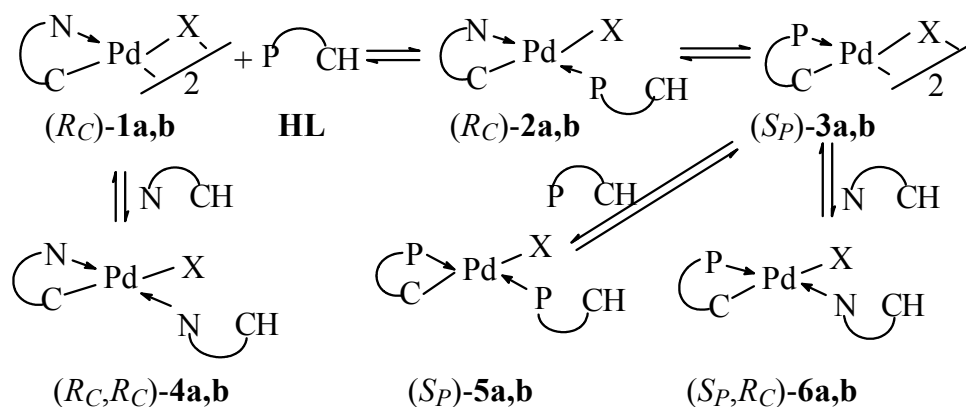


# INVESTIGATION OF ASYMMETRIC EXCHANGE OF CYCLOPALLADATED LIGANDS

Turubanova E.I., Razmyslova E.D., Dunina V.V.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Developing the recently discovered novel method of asymmetric C–H bond activation, based on the cyclopalladated ligand exchange (CLE),<sup>[1]</sup> we have started studies of mechanistic aspects of this process. The main attention was focused on the system with the best previously tested homochiral cyclopalladated reagents **1a,b** derived from (*R*<sub>C</sub>)-*α*-*tert*-butylbenzylamine, and prochiral *tert*-butyl-di-*ortho*-tolylphosphine (**HL**) as a substrate.



All above presented particles (proposed from general considerations) were identified in the corresponding reaction mixtures by means of <sup>31</sup>P and/or <sup>1</sup>H NMR spectroscopy relying on the spectral parameters of previously reported complexes (**3a,b**), particles generated *in situ* (**5a,b**, **6a,b**) or mononuclear derivatives (**2a,b**, **4a**) prepared by an independent route. The structure of one of phosphine derivatives of type **2a** was confirmed by X-ray diffraction study; the most important result obtained at this stage was detection of a short contact (Pd···H 2.64-2.67Å) between the palladium atom and protons of only one of two diastereotopic Me-groups of an *ortho*-tolyl substituent, namely with *pro*(*R*<sub>P</sub>)-Tol<sup>o</sup>-group which is subjected to cyclopalladation in the course of CLE process.

The authors thank the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 04-03-32986) for financial support of this research.

- Dunina V.V., Razmyslova E.D., Gorunova O.N., Livantsov M.V., Grishin Yu.K. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, 14, 2331.

**<sup>19</sup>F NMR SPECTRA, STRUCTURE, AND THEORETICAL STUDY OF  
C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub> AND C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub>**

Khavrel P.A., Avdoshenko S.M.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Development of novel synthetic approaches to production of electron-withdrawing fullerene derivatives stable towards heating and hydrolysis is one of the important branches of contemporary fullerene chemistry. Among this class of substances particularly promising are trifluoromethylated fullerenes. However, large number of reaction sites being available for radical addition, fullerene trifluoromethylation generally results in complex mixtures of isomers characterized by different degrees of addition and addition patterns. Therefore, experimental structural investigations and theoretical modeling of the possible isomers are strongly required in order to elucidate the principles governing CF<sub>3</sub> addition and, accordingly, to develop more selective synthetic methods.

Herein, we present first <sup>19</sup>F NMR investigations of the two C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub> isomers and one C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub> isomer characterized by means of single crystal X-ray diffraction in [1]. All three compounds comprise the substructure of the single isomer of C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub> reported in [2]. Comparative analysis of the NMR data for C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>, C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, and C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>16</sub> have been carried out and correlation between the <sup>6,7</sup>J<sub>F-F</sub>-coupling constants and interatomic distances F-F has been investigated. Geometry optimization for all asymmetric molecules having 1,4- or 1,3-contacts between CF<sub>3</sub>-groups has been performed at the DFT level of theory with the use of the PRIRODA software [3], which employs computationally inexpensive implementation of the RI approach. PBE exchange-correlation functional [4] and an original basis set of triple zeta quality with (11s6p2d)/[6s3p2d] contraction scheme for second row atoms have been used. The experimentally obtained isomers have been shown to be the most thermodynamically stable among the whole set of structures considered.

1. S.I. Troyanov et al., *Chem. Commun.*, 2006 (in print).
2. S. H. Strauss, O. V. Boltalina et al., *Chem. Eur. J.*, 2006 (in print).
3. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151 (1997).
4. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3856 (1996).

**INTERCALATION AND CARBIDE FORMATION IN THE SYSTEM  
LITHIUM-FULLERENE C<sub>60</sub>**

Khaskov M.A.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

Lithium doped fullerides have been less studied among other alkali metals doped fullerides, perhaps, due to its lack of superconductivity. On the other hand, because of small radii of lithium, fullerenes show a considerable degree for Li atoms acceptance, yielding systems with  $x$  ( $\text{Li}_x\text{C}_{60}$ ) as high as 28 [1]. It is also known that lithium begins to react with carbon resulting in lithium carbide at approximately 720 K [2]. So, lithium - fullerides can be regarded as precursors for new carbon materials which may be possible to obtain after carbide formation.

Lithium – fullerides  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  with the compositions of  $X=1,2,3,4$  and 12 were prepared by thermobaric synthesis from high purity  $\text{C}_{60}$  and lithium foil. For carbide formation, lithium – fullerides were treated at different temperatures (700 – 1200 K). The products obtained were characterized by XRD, DSC, IR-spectroscopy,  $^7\text{Li}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

It was shown that lithium intercalation results in reversible polymerization of  $\text{C}_{60}$ -molecules. Heat treatment at elevated temperatures of highly doped lithium-fullerides leads to destruction of fullerene cage and formation of lithium carbides which are different from the products obtained in the system lithium – graphite.

1. Yasukawa M., Yamanaka S. *Chemical Physics Letters*, 2001, V. 341, P.467-475.
2. Guérard D, Hérold A. *Carbon*, 1975, V.13, P.337-45.