

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**



ЛОМОНОСОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»

26 и 30 октября 2020 г.

**ПРОГРАММА
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Москва 2020 год

УДК 54

ББК 24я43

Л75

Л75 **ЛОМОНОСОВСКИЕ ЧТЕНИЯ. СЕКЦИЯ «ХИМИЯ».** – Москва
2020 – Мб. [Электронное издание]

ISBN 978-5-00171-534-4

УДК 54

ББК 24я43

ISBN 978-5-00171-534-4

© Авторы, 2020

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Калмыков С.Н.

Председатель, чл.-корр.
РАН, д.х.н.

Зверева М.Э.

Зам. председателя, д.х.н.

Ивашко С.В.

Пресс-секретарь

Путятин А.В.

Руководитель отдела
маркетинга

Якубович Е.В.

Начальник научного
отдела, к.х.н.

Егорова Т.Б.

Секретарь

Калачева А.Г.

Секретарь

Проценко Н.П.

Секретарь

ЖЮРИ

Горюнков А.А.

Доцент, к.х.н.

Караханов Э.А.

Профессор, д.х.н.

Милаева Е.Р.

Профессор, д.х.н.

Проскурнин М.А.

Профессор РАН, д.х.н.

Сергеев В.Г.

Д.х.н.

Тишков В.И.

Профессор, д.х.н.

Шевельков А.В.

Профессор, д.х.н.

ПРОГРАММА

СЕКЦИЯ ХИМИЯ

Очно-заочная сессия

26 октября 2020 г., 09.30

Химический факультет, ауд. 337

9.30 – 10.00 *Каталитический синтез кумола на иерархических цеолитах со структурой MWW.*

м.н.с. Шкуропатов А.В.

10.00 – 10.30 *Новые экспериментальные подходы к определению структуры и локализации активных центров в высококремнистых цеолитах методом спектроскопии ЯМР твёрдого тела.*

в.н.с., к.х.н. Колягин Ю.Г. м.н.с. Засухин Д. С., к.х.н. Якимов А. В., г.н.с., проф., д.х.н. Иванова И. И

10.30 – 11.00 *Сульфатированные мезопористые материалы как катализаторы окисления модельных серосодержащих соединений нефтяного происхождения.*

н.с., к.х.н. Поликарпова П.Д., Шлёнова А.О., доц., к.х.н. Акопян А.В.

11.00 – 11.30 ***Кобальтовые катализаторы, нанесённые на углеродные нанотрубки, для процесса Фишера-Тропша.***

с.н.с., к.х.н. Черняк С.А.

11.30 – 12.00 ***Направленный синтез ароматических карбоксилатов лантанидов для создания люминесцентных материалов на их основе.***

с.н.с., д.х.н. Уточникова В.В.

12.00 – 12.30 ***Спектроскопия ^{31}P ЯМР ВМУ адсорбированных молекул алкилфосфиноксидов для исследования кислотности цеолитных катализаторов.***

м.н.с. Засухин Д.С., Костюков И.А.

30 октября 2020 г., 09.30

Химический факультет, ауд. 337

9.30 – 10.00 *Современные вычислительные методы моделирования механизмов ферментативных реакций и их ингибирования.*

в.н.с., д.х.н. Хренова М.Г., г.н.с., д.ф.-м.н. Григоренко Б.Л., м.н.с., к.х.н. Кулакова А.М., проф., д.х.н. Немухин А.В.

10.00 – 10.30 *Развитие методологии хромато-масс-спектрометрического анализа для выявления продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических объектах и объектах окружающей среды.*

в.н.с., д.х.н., Родин И. А.

10.30 – 11.00 *Механизмы формирования и каталитического действия активных центров цеолитных молекулярных сит, как основа создания высокоэффективных катализаторов.*

г.н.с., проф., д.х.н. Иванова И.И.

11.00 – 11.30 *Фотонно-кристаллические структуры на основе анодных оксидов алюминия и титана.*

н.с., к.х.н. Кушнир С.Е., Комарова Т.Ю., Садыков А.И.,
н.с., к.х.н. Саполетова Н.А., н.с., к.х.н. Росляков И.В.,
в.н.с., к.х.н. Напольский К.С.

11.30 – 12.00 ***Нуклеиново-белковое узнавание: на пути к аптамерам – «химическим антителам»***

проф., д.х.н. Копылов А.М., доц., к.х.н. Завьялова Е.Г.
проф., д.х.н. Головин А.В.

12.00 – 12.30 ***Низко-температурная теплоемкость и термодинамические свойства 2-метилфурана.***

асп. Ильин Д. Ю., в.н.с., доц., к.х.н. Дружинина А.И.,
в.н.с., доц., д.х.н. Дорофеева О.В.

12.30 – 13.00 ***Функциональные материалы на основе фталоцианинов и их аналогов: направленный синтез и применение.***

проф., д.х.н. Томилова Л.Г., н.с., к.х.н. Дубинина Т.В.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУМОЛА НА ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ MWW

Шкуропатов А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Кумол является полупродуктом для получения промышленно важных материалов, таких как поликарбонат, эпоксидные и фенольные смолы, бисфенол-А. Цеолиты представляют собой класс перспективных кислотных катализаторов алкилирования бензола пропиленом, использование которых позволяет не только повысить экономическую эффективность промышленных мощностей, но и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Из цеолитных катализаторов этого процесса наиболее перспективными являются цеолиты MWW и BEA. Цеолит со структурой MWW позволяет проводить реакцию при меньшем разбавлении пропилена бензолом, что снижает затраты энергии на рециркуляцию бензола. Однако основным недостатком катализатора на основе цеолита MWW по сравнению с цеолитом BEA является его сравнительно низкая активность.

В работе предложены способы увеличения эффективности цеолита MWW путем создания нанокристаллического и иерархического цеолитов на его основе. Разработаны способы получения нанокристаллического и иерархического цеолитов MWW, основанные на прямом гидротермальном синтезе и на гидротермальной рекристаллизации микрокристаллического

MWW в растворе гидрооксидов тетраалкиламмония и бромиды гексадецилтриметиламмония. Показано, что варьируя тип цеолита-прекурсора, природу и концентрации модифицирующего основания в ходе рекристаллизации можно получать иерархические цеолиты с различным типом мезопор: цилиндрическими или щелевидными.

Проведено сравнение каталитической активности микрокристаллического, нанокристаллического и иерархических цеолитов с разным типом мезопор в процессе алкилирования бензола пропиленом. Показано, что активность катализаторов возрастает в следующем ряду: микрокристаллический < нанокристаллический < иерархический, при этом иерархический цеолит с щелевидной мезопористостью более активен, чем с цилиндрической. На основе иерархического цеолита MWW разработан новый катализатор алкилирования бензола пропиленом, обеспечивающий выход пропилбензолов 95,9 масс. %, селективность по кумолу 91% и конверсию пропилена 98,9% при стабильной работе в течение 120 часов.

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ И
ЛОКАЛИЗАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В
ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТАХ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ТВЁРДОГО ТЕЛА**

Колягин Ю.Г.^{1,2}, Засухин Д. С.¹, Якимов А. В.¹, Иванова И. И.^{1,2}

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева

РАН

Спектроскопия ЯМР твёрдого тела является ключевым методом в изучении структуры цеолитов и цеолитоподобных материалов. В данной работе, на примере цеолитов Si-BEA и Sn-BEA, продемонстрированы возможности по использованию 1D и 2D спектроскопии ЯМР для установления локализации атомов в структуре. Эта информация имеет огромное значения как для понимания работы этих материалов в катализе, так и при разработке новых методик направленного синтеза и модифицирования цеолитов.

Использование модифицированной методики 2D INADEQUATE на ядрах ^{29}Si с введением дополнительных блоков «компози́тного рефокусирования» (compozite refocusing) и «постоянного времени детектирования» (constant time) для цеолита Si-BEA позволило однозначно отнести сигналы в спектре ^{29}Si ЯМР ВМУ к соответствующим кристаллографическим позициям в структуре BEA. На основе этой информации, впервые, удалось количественно определить содержание трёх

различных полиморфов (А,В и С) в исследуемом образце цеолита методом спектроскопии ЯМР.

Другим примером, является использование детектирования на основе последовательности Кара-Парселла-Мейбума-Гилла в спектрах ЯМР ВМУ на ядрах ^{119}Sn для изучения оловосодержащих высококремнистых цеолитов. Это подход позволил сократить время регистрации спектра более чем в 1000 раз и, таким образом, сделал возможным использование спектроскопии ЯМР для образцов с природным содержанием изотопов Sn. Сочетание КПИМГ-детектирования с методиками ^{119}Sn 2D MAT и ^1H - ^{119}Sn REDOR позволило установить структуру активных центров, а также их локализацию в соответствующих кристаллографических позициях структуры BEA.

Проведенные исследования показали, что использование сложных спектральных ЯМР методик на ядрах ^{29}Si и ^{119}Sn позволяет получить детальную информацию о структуре и локализации активных центров в цеолитных материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 20-13-00203).

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Поликарпова П.Д., Шлёнова А.О., Акопян А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

В настоящее время, в связи ухудшением экологической обстановки в мире, все большее внимание уделяется качеству используемых моторных топлив. Один из наиболее важных параметров – это содержание серы в топливе – постоянно ужесточается и на сегодняшний день составляет не более 10 ppm. Методом гидроочистки, который является основным методом снижения серы в промышленности, не всегда удается достичь значений, удовлетворяющих стандарту ЕВРО-5, действующему сегодня в России и странах Европы. В связи с этим все больший интерес представляют безводородные методы обессеривания, которые могут служить как первой стадией очистки нефти от серы, переводя ее из класса высокосернистой нефти в средне- и низкосернистую, так и стадией доочистки светлых нефтяных фракций для получения моторных топлив класса ЕВРО-5.

Среди известных безводородных методов обессеривания (адсорбция, экстракция, биодесульфуризация, окислительное обессеривание) наибольшее развитие получил метод окислительного обессеривания. Однако известные на сегодняшний день эффективные катализаторы окислительного обессеривания, позволяющие достичь снижения серы до

значений менее 10 ppm, представляют собой жидкофазные системы, трудноподдающиеся регенерации. Поэтому все больший интерес исследователей получают гетерогенные системы на основе мезопористых носителей, содержащие в качестве активной части катализатора соли и оксиды переходных металлов таких как молибден и вольфрам. Поскольку большинство металлов наносят путем пропитки, существенным недостатком таких систем является вымывание активной части катализатора в процессе окисления, ведущее к быстрой его дезактивации.

Для решения данной проблемы в настоящем исследовании впервые использованы химически иммобилизованные на поверхность мезопористого материала типа MCM-41 сульфогруппы, являющиеся не только источником кислотных центров для координации сернистых соединений в порах катализатора, но и катализатором реакции окисления, поскольку в присутствии пероксида водорода сульфо-группы образуют сильную персульфо-кислоту, выступающую источником активного кислорода. Показано влияние количества сульфо-групп на конверсию окисления модельной смеси дибензотиофена, исследовано влияние различных параметров окисления на степень обессеривания, подобраны параметры для исчерпывающего окисления дибензотиофена.

КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЁННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША

Черняк С.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Процесс Фишера-Тропша (ПФТ) – конверсия синтез-газа в углеводороды над кобальтовыми или железными катализаторами – является основной стадией технологий переработки природного газа, угля и биомассы в ценные химические продукты. В последние 15 лет неоднократно показано, что использование структурированных углеродных наноматериалов, в особенности углеродных нанотрубок (УНТ), в качестве носителей катализаторов, позволяет увеличить активность кобальтовых систем.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию системы Co/УНТ в ПФТ. Подробно изучен процесс модификации нанотрубок для синтеза наиболее активных и стабильных катализаторов, проведен физико-химический анализ их структуры во время синтеза, активации, длительных испытаний и регенерации (рис.1). Показано, что подбор оптимальных условий обработки образцов даёт возможность исключить разрушение углеродного носителя, при этом использовать все его преимущества [1].

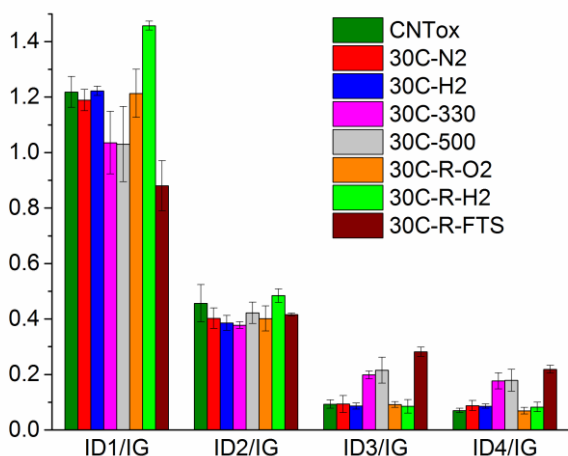
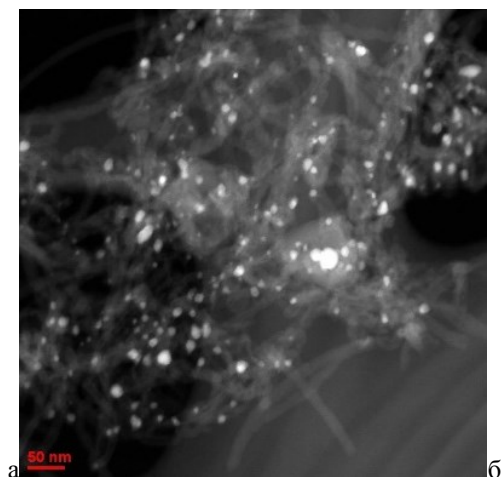


Рис. 1. Изображение ПЭМ образца Со/УНТ (а); результаты исследования углеродного носителя методом КР-спектроскопии от исходных УНТ до отработанных, регенерированных и повторно испытанных образцов.

Для активации системы Со/УНТ впервые применён метод искрового плазменного спекания (ИПС). Показано, что синтез катализаторов с помощью ИПС значительно увеличивает их активность и позволяет исключить стадию восстановления образца перед ПФТ, что упрощает процесс испытаний [2].

Таким образом продемонстрировано, что система Co/УНТ активна и стабильна и может быть использована в каталитической индустрии, проработаны подходы к варьированию её характеристик в соответствии с поставленными задачами.

[1] Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes. S. Chernyak, A. Burtsev, S. Maksimov et al. // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 603. 117741.

[2] Fischer-Tropsch synthesis over carbon-encapsulated cobalt and iron nanoparticles embedded in 3D-framework of carbon nanotubes. S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, S.V. Maksimov et al. // *Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 389. P. 270–284.

ДИЗАЙН АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Уточникова В.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Люминесцирующие координационные соединения (КС) лантанидов являются незаменимыми кандидатами в люминесцентные материалы для различных применений, таких как люминесцентная биовизуализация, органических светодиодов (OLED), материалы для люминесцентной термометрии и т.д. Это связано с особенностями их люминесценции, которые приводят к длительным временам жизни возбужденного состояния и узким полосам люминесценции, положение которых практически постоянно, в сочетании с квантовыми выходами до 100%. При этом каждое конкретное применение требует, чтобы материал обладал набором специфичных дополнительных свойств, таких как растворимость или ее отсутствие, нетоксичность или подвижность носителей заряда.

Создание соединений – кандидатов в люминесцентные материалы – должно вестись методом направленного синтеза, когда состав нового соединения априори предполагает наличие всех необходимых свойств. Разработке подхода к направленному синтезу люминесцирующих координационных соединений

лантанидов – кандидатов в люминесцентные материалы для различных применений – посвящена данная работа.

На примере ароматических карбоксилатов (АК) лантанидов изучено влияние состава и строения анионного и нейтрального лигандов в их составе, а также образования гетерометаллических КС на их люминесцентные свойства, а также растворимость, поглощение и заряд-транспортные свойства. С использованием обнаруженных закономерностей предложен подход к направленному синтезу кандидатов в люминесцентные материалы для OLED, люминесцентной биовизуализации и люминесцентной термометрии на основе АК лантанидов. Показана применимость выявленных закономерностей и для КС лантанидов других классов.

В результате получена серия новых КС с рекордными квантовыми выходами в зеленой (100%), красной (90%) и ИК области (4.5%). Получены OLED на основе эмиссионных слоев, нанесенных из раствора, с рекордной эффективностью в ИК диапазоне (750 мкВт/Вт). Получены материалы для люминесцентной термометрии с максимальной на сегодняшний день чувствительностью (50%/K), а также впервые получены материалы для люминесцентной термометрии при повышенной температуре на основе КС лантанидов.

СПЕКТРОСОКПИЯ ^{31}P ВМУ ЯМР АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Засухин Д.С., Костюков И.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Спектроскопия ЯМР адсорбированных алкилфосфиноксидов является перспективным методом изучения кислотных свойств цеолитных катализаторов [1]. Однако на сегодняшний день в литературе зачастую предлагается только качественная оценка кислотности. В то же время, методики пробоподготовки и регистрации спектров образцов оказываются различны, что мешает достоверному сопоставлению получаемых результатов. Кроме того, отсутствует единое мнение в отнесении сигналов в спектрах ^{31}P ЯМР к кислотным центрам Бренстеда и Льюиса. Данное исследование направлено на разработку универсального подхода к количественному определению кислотных центров в различных типах цеолитных катализаторов.

В качестве цеолитных материалов для исследования использовали образцы цеолитов со структурными типами BEA и FAU. В качестве зондов в нашей работе были использовали оксиды триметил-, три-н-бутил- и три-н-октилфосфинов (ТМРО, ТВРО и ТОРО, соответственно). Для корректной количественной оценки кислотных центров было предложено использование внешнего и внутреннего стандартов. Кристаллический фосфат

алюминия со структурой тридимита был выбран в качестве внутреннего стандарта, а кристаллический фосфид галлия в качестве внешнего.

Сравнение данных, полученных при адсорбции молекул зондов разного размера, на цеолитах и иерархических молекулярных ситах, позволило оценить как общую кислотность цеолитов, так и количество кислотных центров на внешней поверхности.

Таким образом, предложенная нами спектральная методика позволяет определять количество центров Бренстеда и Льюиса разной силы, а также их доступность для молекул зондов разного размера, что является важными характеристиками цеолитных молекулярных сит.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

[1] Acidity Characterization of Solid Acid Catalysts by Solid-State ^{31}P NMR of Adsorbed Phosphorus-Containing Probe Molecules. Zheng A., Deng F., Liu S.B. // *Annual reports on NMR Spectroscopy*. 2014. Vol. 81. P. 47–108.

СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ И ИХ ИНГИБИРОВАНИЯ

Хренова М.Г., Григоренко Б.Л., Кулакова А.М., Немухин А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

В работе представлены результаты суперкомпьютерного молекулярного моделирования биологически значимых ферментативных реакций и механизмов их ингибирования: (1) гидролиз гуанозинтрифосфата комплексом малой ГТФазы с белком-ускорителем [1] и ковалентное ингибирование мутантной форма малой ГТФазы, образующейся при онкологических заболеваниях [2]; (2) молекулярные основы субстратной специфичности основной протеазы вируса SARS-CoV2 [3]; (3) механизм антибиотикорезистентности, вызванный каталитической активностью металло- β -лактамаз [4]. Для решения задач применялись комбинированный метод квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ), методы молекулярной динамики с классическими и КМ/ММ потенциалами, а также методы топологического анализа электронной плотности. Это позволило определить последовательность элементарных стадий изучаемых химических реакций, а также выявить микроскопические свойства, получаемые из молекулярных моделей, определяющие экспериментально наблюдаемые величины.

[1] Diversity of mechanisms in Ras–GAP catalysis of guanosine triphosphate hydrolysis revealed by molecular modeling. B.L. Grigorenko, E.D. Kots, A.V. Nemukhin // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2019. Vol. 17. P. 4879–4891.

[2] Proof of concept for poor inhibitor binding and efficient formation of covalent adducts of KRASG12C and ARS compounds. M.G. Khrenova, A.M. Kulakova, A.V. Nemukhin // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18, P. 3069–3081.

[3] Dynamical properties of enzyme–substrate complexes disclose substrate specificity of the SARS-CoV-2 main protease as characterized by the electron density descriptors. M.G. Khrenova, V.G. Tsirelson, A.V. Nemukhin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22. P. 19069–19079.

[4] The QM/MM-QTAIM approach reveals the nature of different reactivity of cephalosporins in the active site of L1 metallo-beta-lactamase. M.G. Khrenova, A.V. Krivickaya, V.G. Tsirelson // *New Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 43, P. 7329–7338.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Родин И.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Определение продуктов трансформации отравляющих веществ (ОВ) в биологических и природных объектах позволяет судить о факте применения химического или биологического оружия, его хранении или утилизации, позволяет фиксировать степень воздействия на персонал, вовлеченный в мероприятия по ликвидации запасов химического оружия, а также людей, пострадавших во время террористических атак или локальных вооруженных конфликтов. Анализ биологических образцов становится особенно важным в условиях, когда доступ к месту предполагаемого применения химического оружия задерживается или невозможен, и результаты, полученные при проведении данного анализа, могут оказаться единственным источником информации для подтверждения или опровержения факта воздействия отравляющих веществ (ОВ). Разработка соответствующих методов осложнена необходимостью обнаружения малых количеств аналитов (от 10^{-9} г/мл и ниже) и сложным составом объектов. Задачи по анализу таких объектов обычно исходят из смежных областей науки, например

медицины, фармакологии и токсикологии, поэтому требования к чувствительности, селективности и информативности анализа устанавливаются исходя из физиологической активности изучаемого соединения и типа объекта анализа.

Для решения указанной проблемы перспективно использование современного гибридного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС-МС). Метод характеризуется высокой селективностью и чувствительностью, а также позволяет получать большой объем масс-спектрометрических данных в ходе одного анализа, что обеспечивает высокую достоверность анализа. По сравнению с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС), при использовании ВЭЖХ-МС отсутствуют ограничения по летучести и термической стабильности определяемых соединений, существенно расширяется диапазон значений m/z , в котором осуществляется регистрация масс-спектров. Благодаря широкому набору сорбентов для ВЭЖХ-МС и большой вариабельности в выборе состава подвижных фаз, достигается уникальная возможность управления селективностью разделения соединений различных классов. Использование различных вариантов ионизации, а также широкие возможности проведения масс-спектрометрического детектирования позволяют достигать низких пределов обнаружения, обеспечивать высокую селективность (в ряде случаев специфичность) детектирования, что обеспечивает возможность решения наиболее сложных задач

[1]. В связи с этим представляется важным создание принципиальных подходов к разработке методик обнаружения указанных соединений, основанных на фундаментальных закономерностях ВЭЖХ-МС, обусловленных физико-химическими свойствами этих аналитов.

[1] Novel analytical approaches to determination of chemical warfare agents and related compounds for verification of nonproliferation of chemical weapons. I. Rybalchenko, I. Rodin, T. Baygildiev et al. // *Pure and Applied Chemistry*. 2017. Vol. 89, no. 10. P. 1491–1505.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Иванова И.И.

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

Ключевая роль цеолитных молекулярных сит как катализаторов процессов нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза, которая вполне отчетливо проявляется в последние годы, стимулирует поиск путей их усовершенствования и разработку новых каталитических систем на их основе. Однако дальнейший прогресс в этой области существенно затруднен из-за отсутствия детальных сведений о механизме синтеза этих материалов, механизме формирования их активных центров и методов направленного регулирования их свойств.

В настоящем докладе обобщены результаты цикла работ лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ, направленного на разработку методов установления механизмов синтеза и катализа и создание научных основ приготовления цеолитных катализаторов. В работе предложен новый подход к исследованию механизмов синтеза и катализа, основанный на применении спектральных методов *in situ* и позволяющий получать прямую информацию о системе непосредственно в ходе

процесса. Получены фундаментальные данные о механизмах формирования бренстедовских, льюисовских, основных и окислительно-восстановительных центров цеолитных катализаторов. На основе проведенных фундаментальных исследований созданы новые цеолитные материалы, обладающие уникальными каталитическими свойствами: микро-мезопористые молекулярные сита, нанокристаллические цеолиты, цеолиты с изоморфным замещением на Sn, Zr и Ti, обладающие высокой льюисовской кислотностью и окислительно-восстановительными свойствами, Cs-содержащие цеолиты с основными свойствами и др. На базе этих материалов разработаны новые высокоэффективные катализаторы процессов получения стратегически важных продуктов газохимии, нефтехимии и органического синтеза: этилена, пропилена, изобутилена, бутадиена, изопрена, 2-этилгексаналя, кумола, монометиланилина, пропиленоксида, бензиновых и дизельных фракций углеводородов. Ряд катализаторов внедрен в промышленность или находится на стадии внедрения.

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ (№№ 14-23-00094 и 21-43-04406) и РФФИ (№ 20-03-00587а).

ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

Кушнир С.Е.^{1,2}, Комарова Т.Ю.², Садыков А.И.¹, Саполетова
Н.А.¹, Росляков И.В.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова*

²*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова*

Фотонные кристаллы (ФК) вызывают большой интерес исследователей благодаря своей уникальной способности управлять распространением света. Для получения ФК на основе пористого кремния или оксидов вентильных металлов (Al, Ti и др.) широко применяют метод анодирования. Циклическое изменение напряжения или тока анодирования от времени позволяет создавать периодическую модуляцию эффективного показателя преломления вдоль нормали к поверхности пористой плёнки, что необходимо для возникновения фотонных запрещенных зон (ФЗЗ). Однако известные в настоящее время режимы анодирования не пригодны для непосредственного контроля длины оптического пути формирующейся пористой структуры, что необходимо для точного задания положения ФЗЗ и достижения их малой ширины в оптических спектрах.

В ходе исследований были разработаны режимы анодирования с модуляцией напряжения в зависимости от плотности заряда анодирования, $U(q)$, и от длины оптического пути $U(L)$, позволяющие с высокой точностью задавать

параметры пористой структуры анодных оксидов алюминия и титана и спектральные свойства получаемых ФК. С использованием этих режимов анодирования были получены материалы с рекордными свойствами: оптические микрорезонаторы (коэффициент добротности 200 – 270 для диапазона длин волн 250 – 1500 нм) [1]; ФК на основе анодного оксида титана с отражением 85% в области ФЗЗ [2]; ФК гетероструктуры, содержащие до 21 ФЗЗ. В качестве перспективных областей применения полученных ФК показана возможность получения фотонных штрихкодов, кодирующих 10-буквенные слова и хранящих 47 бит данных, а также ярких декоративных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов в широком диапазоне цветов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научных проектов № 19-33-70091 и 20-03-00946.

[1] High-quality-factor anodic alumina optical microcavities prepared by cyclic anodizing with voltage versus optical path length modulation. S.E. Kushnir, T.Yu. Komarova, K.S. Napolskii // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8, no. 12. P. 3991–3995.

[2] Anodic titania photonic crystals with high reflectance within photonic band gap via pore shape engineering. A.I. Sadykov, S.E. Kushnir, N.A. Sapozetova et al. // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 178, P. 13–17.

АПТАМЕРЫ – МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УЗНАЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА: ОНКОЛОГИЯ, ГЕМОСТАЗ, ВИРУСОЛОГИЯ

КОПЫЛОВ А.М.¹, Завьялова Е.Г.¹, Головин А.В.^{2,3}, Павлова Г.В.^{3,4}

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*Факультет биоинженерии и биоинформатики МГУ имени М.В.
Ломоносова*

³*Первый МГМУ имени И.М. Сеченова*

⁴*НМИЦ нейрохирургии имени академика Н.Н. Бурденко*

Развитие химии живых систем, включая медицину, требует специфических инструментов для манипуляций молекулами в живой клетке, ткани, организме. Молекулярные узнающие элементы (МУзЭл_и) образуют специфические комплексы с мишенью, как правило, за счет уникальной пространственной структуры. В тераностике (терапия + диагностика) применяют природные МУзЭли, белковые антитела: диагностическое (с меткой для детекции) и терапевтическое (для блокирования функции мишени) [1]. Искусственные МУзЭли можно создавать не только на основе белков, но и нуклеиновых кислот (аптамеры), например, путем отбора МУзЭлей к конкретной мишени из комбинаторных библиотек.

Цикл работ посвящен вопросам теории нуклеиново-белкового узнавания на природных объектах - рибосомах; конструированию аптамеров: к тромбину для создания антикоагулянтов [2], к гемагглютнину вируса гриппа для

детекции [3], к рецептору эпидермального фактора роста (EGFR) – онкомаркеру опухолей мозга (глиобластом) для тераностики. Использован широкий спектр методов: от суперкомпьютерного моделирования и масштабного химического синтеза олигонуклеотидов, до проведения предклинических испытаний на приматах (ООО Апто-Фарм). Избранные публикации:

[1] Перспективы тераностики глиобластомы с помощью моноклональных антител к рецептору эпидермального фактора роста EGFR. А. М. Копылов, Е. Г. Завьялова, Г. В. Павлова, И. Н. Пронин. // *Вопросы нейрохирургии имени Н.Н. Бурденко*. 2020. Т. 84, № 3. С.113–118.

[2] The Evaluation of Pharmacodynamics and Pharmacokinetics of Anti-thrombin DNA Aptamer RA-36. E. Zavyalova, N. Samoylenkova, A. Revishchin et al. // *Frontiers in Pharmacology*. 2017. Vol.8. 922.

[3] Structural and Functional Aspects of G-Quadruplex Aptamers Which Bind a Broad Range of Influenza A Viruses. A. A. Novoseltseva, N. M. Ivanov, R. A. Novikov et al. // *Biomolecules*. 2020. Vol. 10.119.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2- МЕТИЛФУРАНА

Ильин Д.Ю., Дружинина А.И., Дорофеева О.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Переработка растительной биомассы в настоящее время является перспективным направлением получения различных органических веществ и материалов, поскольку биомасса, в отличие от ископаемых видов сырья, таких, как уголь, нефть, газ, - сырье возобновляемое. Важными продуктами, получаемыми при этой переработке, являются гетероциклические соединения, такие, как фуран и его производные, которые имеют очень широкое применение в ряде отраслей промышленности. Надежные физико-химические характеристики этих соединений необходимы при их изучении, получении и использовании. Производные фурана, в силу своих физико-химических свойств, весьма перспективны в качестве потенциального заменителя топлива, а также присадок, повышающих октановое число бензина. 2-Метилфуран (2-МФ) обладает значительными преимуществами перед наиболее распространенными классами кислородсодержащих присадок - высокой энергией сгорания, крайне низкой растворимостью в воде, низкой (сравнимой с бензином) скрытой теплотой испарения, относительно высокими температурами кипения, что делает его более удобным для хранения и транспортировки.

В настоящей работе проведено определение экспериментальными и расчетными методами термодинамических характеристик 2-МФ. Коммерческий образец 2-МФ (99+ масс.%) очищен методом ректификации и осушен над CaCl_2 . Чистота полученного образца проконтролирована методами: газожидкостной хроматографии (99.95 масс.%) и фракционного плавления (99.94 ± 0.01 мол.%). Методом вакуумной адиабатической калориметрии определены характеристики плавления (температура, энтальпия и энтропия) 2-МФ, измерена теплоемкость в области температур 8-350 К. На основании этих экспериментальных данных получены термодинамические функции нагревания S_m^0 , $\Delta_0^T H_m^0$, $\Delta_0^T G_m^0$, и энтропия образования при 298.15 К, $\Delta_f S_m^0$. Используя экспериментальные литературные данные по энтальпии образования при 298.15 К [1], рассчитана свободная энергия Гиббса образования, $\Delta_f G_m^0$. Квантово-химическими методами найдены термодинамические функции образования в газообразном состоянии, $\Delta_f H_m^0(\text{gas})$, $\Delta_f S_m^0(\text{gas})$ и $\Delta_f G_m^0(\text{gas})$. Полученные в работе и имеющиеся в литературе термодинамические характеристики 2-МФ сравнены и проанализированы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90121.

[1] Standard molar enthalpies of formation of some methylfuran derivatives. M. A. V. Ribeiro da Silva,; L. M. P. F. Amaral // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. Vol. 100, P. 375–380

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Томилова Л.Г., Дубинина Т.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Объектами исследования нашей научной группы являются фталоцианины – макрогетероциклические соединения, родственные по строению природным гему и хлорофиллу. Благодаря высоким коэффициентам экстинкции, термо- и фотохимической стабильности фталоцианины рассматриваются в качестве перспективных материалов для органической электроники, катализа, фотосенсибилизаторов для медицинских применений (тераностика онкологических заболеваний, антибактериальные препараты).

В нашей группе разработаны направленные методы синтеза фталоцианинов и субфталоцианинов, которые оказались эффективными компонентами биосенсоров на тетрациклиновые антибиотики [1]. Полученные нами фталоцианиновые комплексы Pd эффективно катализируют реакцию Соногашира, и с успехом были использованы для получения биологически активных индолов [2]. Субфталоцианины проявили себя в качестве активных медиаторов электронов, что позволило на порядок повысить чувствительность биосенсоров на двухосновные спирты (мультисенсоры «электронный язык») [3]. Разработаны методы направленного синтеза сэндвичевых комплексов

фталоцианинов основе различных типов лигандов (*sandwich - clamshell*, *sandwich - planar*), обладающие поглощением в ближнем ИК диапазоне, вплоть до 2500 нм и проявляющие свойства мономолекулярных магнитов. Перспективным направлением оказалось создание на основе фталоцианинов и квантовых точек резистивных элементов памяти для записи информации [4].

[1] Photoelectrochemistry for Measuring the Photocatalytic Activity of Soluble Photosensitizers. S.U. Khan, S.A. Trashin, Y.S. Korostei et al // *ChemPhotoChem*. 2020. Vol. 4. P. 300–306.

[2] Palladium(II) octaalkoxy- and octaphenoxypthalocyanines: Synthesis and evaluation as catalysts in the Sonogashira reaction. Y. B. Platonova, A.N. Volov, L. G. Tomilova // *Journal of Catalysis*. 2019. Vol. 373, P. 222–227.

[3] Subphthalocyanines as electron mediators in biosensors based on phenol oxidases: Application to the analysis of red wines. R. Gonzalez-Anton, M. M. Osipova, C. Garcia-Hernandez et al. // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 255. P. 239–247.

[4] In situ impedance spectroscopy of filament formation by resistive switches in polymer based structures. M.S. Kotova, K.A. Drozdov, T.V. Dubinina et al. // *Scientific reports*. 2018. Vol. 8. 9080.



**ЛОМОНОСОВСКИЕ ЧТЕНИЯ
СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»**

Типография «РПК Медиа холдинг»
115093, Москва, Партийный пер., д. 1, к.58
Тел.: (495) 205-37-25, (812) 642-82-08

Подписано к использованию 27.10.2020.

Объем 1 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 780.