

Mo:C=3:1. Электродуговой разряд поджигался при кратком соприкосновении анода с катодом, время разряда составляло ~11 сек, ток разрядного контура был равен ~170 А, расчетным путем была определена энергия дугового процесса ~45 кДж. Полученный порошок темно-серого цвета собирался с различных частей тигля - катода: со дна полости, со стенок, депозита и анализировался на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000s, для проведения анализа использовалась база данных PDF4+.

Качественный рентгенофазовый анализ показал наличие следующих кристаллических фаз в полученном продукте: исходных реагентов Mo и C, а также следующие структуры карбида молибдена: $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ и Mo_2C . На рисунке 1 представлена гистограмма фазового состава продукта синтеза в зависимости от места его сбора в катоде. Из гистограммы следует, что наибольший выход карбидов молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ соответствует продукту, собранному со стенок катода.

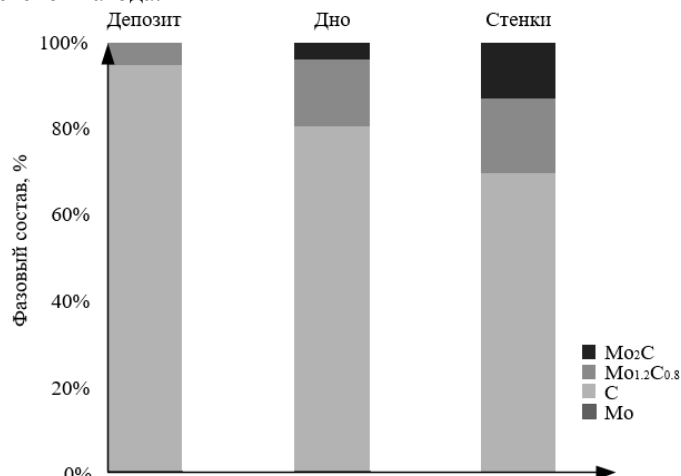


рис. 1 Гистограмма фазового состава продукта синтеза в зависимости от места его сбора в катоде

Таким образом, была экспериментально доказана возможность получения карбидов молибдена безвакуумным электродуговым методом, а также показано влияние места сбора продукта на его фазовый состав.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-633.2019.8).

Список публикаций:

- [1] Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н. и др. // *Химическая промышленность сегодня*. 2014. № 1. С. 4.
- [2] Mehdad A., Jentoft E.R., et al. // *Catalysis Today*. 2019. V. 323. P. 112.
- [3] Macedo L.S., Haasterecht T., et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 241. P. 81.
- [4] Wei H., Chen X. et. al. // *Adv. Sci.* 2018. V. 5(1700733). P. 1.
- [5] Guo J., Wang J., et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. V. 801. P. 7.
- [6] Зурначян А.Р., Манукян Х.В. и др. // *Химический журнал Армении*. 2011. № 64(13). С. 326.

Изучение фотоиницируемых процессов в диадах с Кетопрофеном методом ХПЯ

Кузнецова Полина Сергеевна

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Лешина Татьяна Викторовна, д.х.н.

pol0596@yandex.ru

Интерес к реакционной способности хиральных соединений связан с их значительной ролью в биологии, химии и медицине. На сегодняшний день более половины лекарств на рынке содержат хиральные соединения в качестве активного вещества, при этом, в большинстве случаев используется рацемат, а не отдельные энантиомеры. Между тем известно, что терапевтические свойства энантиомеров многих лекарств существенно отличаются. Однако физические взаимодействия, лежащие в основе столь значительных различий в активности (S)- и (R)- энантиомеров, до сих пор не установлены. Вероятной причиной существования таких различий является то, что энантиомеры лекарств в живых системах взаимодействуют с другими хиральными соединениями — аминокислотами, которые располагаются в активных сайтах ферментов и рецепторов. Связывание лекарств с биомолекулами является определяющим фактором не только для действия лекарственного средства (как терапевтического, так и токсического), но также для транспорта и выведения лекарственного средства, которые регулируются различными транспортными белками. Детальное понимание

процессов связывания лекарственного средства с белком, как со структурной так и с динамической точки зрения, составляет сегодня активную область исследований.

Примером лекарств с разными терапевтическими свойствами энантиомеров являются нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) и, в частности, объект нашего исследования – Кетопрофен (КР). Некоторый прогресс в понимании природы различий в активности энантиомеров лекарств был достигнут благодаря исследованиям на модельных системах (диадах), где НПВП ковалентно связан с другой хиральной молекулой. Такие системы (диастереомеры) используются для моделирования процессов связывания лекарства с активными сайтами ферментов и рецепторов. Поскольку с химической точки зрения энантиомеры полностью идентичны; они отличаются только направлением вращения плоскости поляризованного света, различия в их реакционной способности изучаются в процессах, происходящих в хиральных средах, или в связанных системах с несколькими хиральными центрами. В результате исследования таких систем были обнаружены две важнейшие особенности: стереоселективность (различие в скоростях переноса заряда для двух диастереомеров) и спиновая селективность (различие в распределении спиновой и, следовательно, электронной плотности в парамагнитных формах диастереомеров).

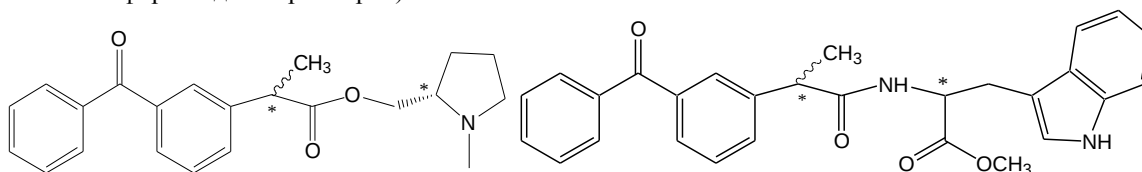


рис. 1. Структуры диад КР-Пир и КР-Трп соответственно

В настоящей работе изучаются особенности реакционной способности диад, содержащих (S)/(R)-КР ковалентно связанный с (S)-N-метилпирролидином (КР-Пир) или (S)-триптофаном (КР-Трп). Исследование проводилось методом химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ), позволяющим детектировать короткоживущие парамагнитные интермедиаты, которые образуются при УФ облучении исследуемых диад.

Было установлено, что в диаде КР-Пир происходит два параллельных процесса: перенос электрона и протона или же атома водорода из триплетного возбужденного состояния исходной диады, и оба процесса частично обратимы. Во всех случаях продуктами являлись макроциклы, которые образуются посредством присоединения остатка донора к карбонильному углероду Кетопрофена. Исследование процессов фотоциклизации методами ХПЯ показали, что циклизация проходит в бирадикал-цвиттерине, получившемся после внутримолекулярного переноса электрона и протона, а также в бирадикале, образовавшемся после переноса атома водорода от донора к карбонильному углероду Кетопрофена. Анализ ЯМР спектров макроциклов показал стереоселективность процесса циклизации: химический выход макроциклов из (S,S)- диастереомера больше чем из (R,S)- аналога. Эта реакция также демонстрирует спиновую селективность: различие на 30% коэффициентов ХПЯ макроциклов, образовавшихся из (S,S)- и (R,S)- диастереомеров.

При облучении УФ светом диады КР-Трп эффекты ХПЯ наблюдаются только на протонах исходной диады, и отсутствие каких-либо продуктов приводит к выводу, что основным процессом является внутримолекулярный обратимый перенос электрона. Обнаружено также проявление спиновой селективности обратного переноса электрона: существенное различие (больше 3 раз) в наблюдаемых коэффициентах ХПЯ алифатических и ароматических протонов (S,S)- и (R,S)- диастереомеров диады. Подробнее описано в [1].

Список публикаций:

[1] N. Polyakov, A. Ageeva, A. Kiryutin, V. Timoshnikov, I. Magin, S. Babenko, P. Kuznetsova, A. Kruppa, P. Purtov, A. Stepanov, M. Ivanov, M. Fedin, L. Kuibida, and T. Leshina., J. Chem. Phys. 151, 245101 (2019).

Синтез тонких плёнок методом атомно-слоевого осаждения для приборов микро- и наноэлектроники

Лебедев Михаил Сергеевич

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

lebedev@niic.nsc.ru

Метод атомно-слоевого осаждения (АСО, англ. - atomic layer deposition, ALD), имеющий в наше время огромное прикладное значение, был предложен в 60-х годах XX в. группой ленинградских ученых (проф. В.Б. Алесковский и проф. С.И. Кольцов) под названием «молекулярное наслаивание» [1]. В докладе обсуждаются важнейшие характеристики АСО-процессов: реакционный цикл, полуреакция, прирост толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ), окно «АСО», нежелательные CVD-компоненты, нуклеационная задержка.