

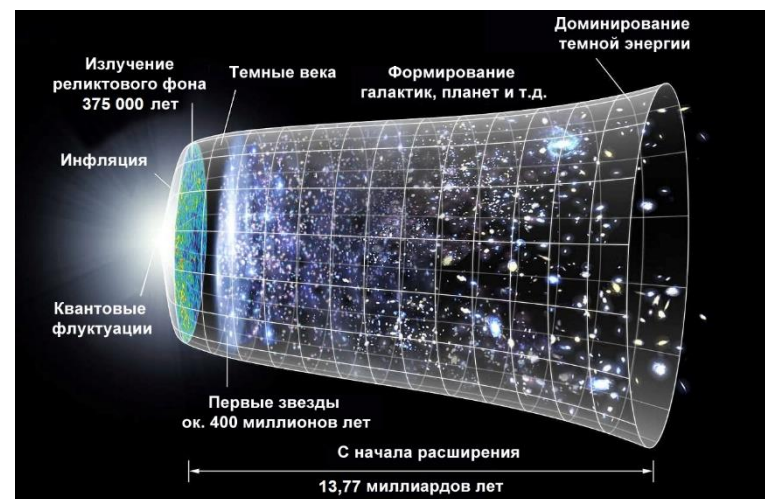
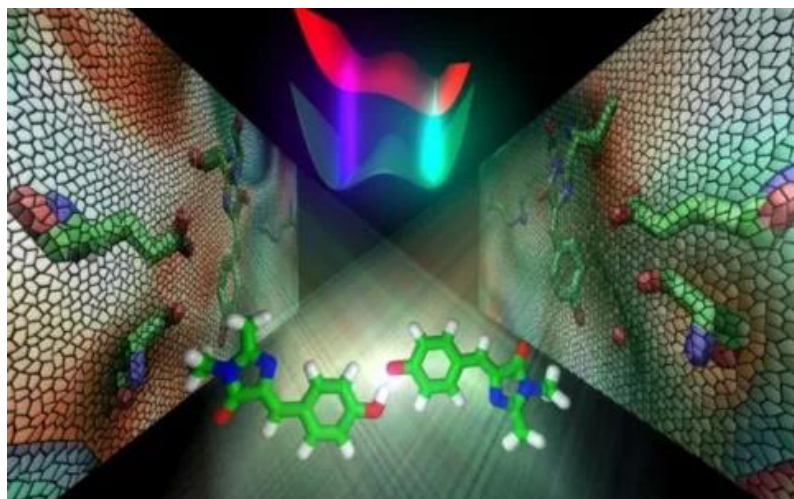
**Лекция для студентов I курса
химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
на курсе «Химический факультет:
вчера, сегодня и завтра».**

**д.х.н., профессор, зав. кафедрой
Химической кинетики
Мельников Михаил Яковлевич**

Химическая кинетика изучает:

1. Закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий

Временная шкала изучаемых химических превращений: от фемтосекунд до миллиардов лет



2. Механизмы химических реакций

Химическая кинетика в иных областях химии

Биохимия

Design principles of biochemical oscillators

[*Nature Reviews Molecular Cell Biology*](#)

Астрохимия

A non-energetic mechanism for glycine formation in the interstellar medium

[*Nature Astronomy*](#)

Квантовая химия

Kinetics of protein-ligand unbinding via smoothed potential molecular dynamics simulations

[*Scientific Reports*](#)

Органический синтез и ВМС

Functional end groups for polymers prepared using ring-opening metathesis polymerization

[*Nature Chemistry*](#)

Электрохимия

Dual redox mediators accelerate the electrochemical kinetics of lithium-sulfur batteries

[*Nature Communications*](#)

Коллоидная химия и ВМС

Insights into phase transition kinetics from colloid science

[*Nature*](#)

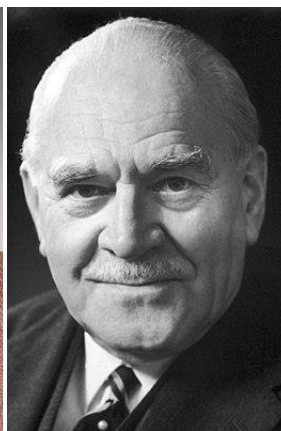
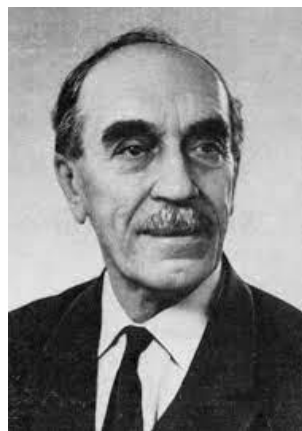
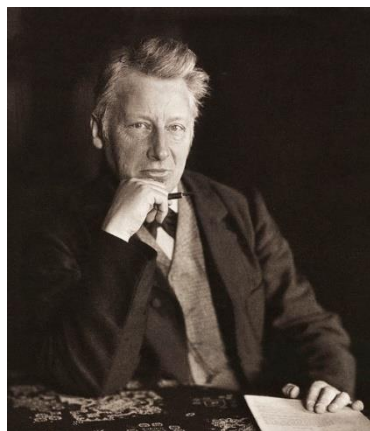
Нефтехимия

Sulphur-radical control on petroleum formation rates

[*Nature*](#)

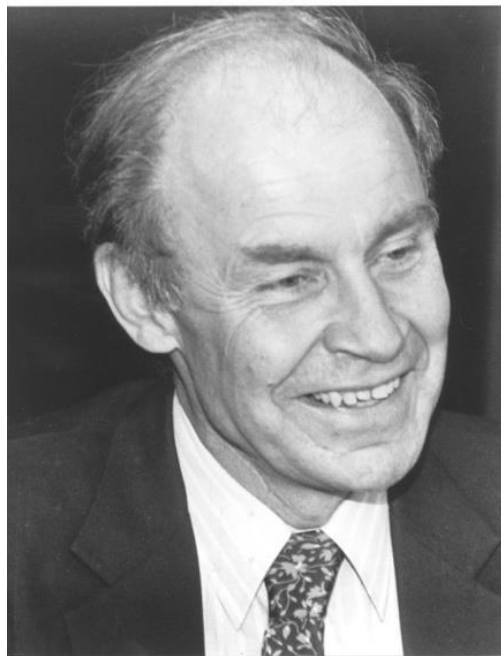
Нобелевские премии по химии, имеющие отношение к химической кинетике:

- 1901 Я.Х.Вант-Гофф – в знак признания открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах;
- 1956 Н.Н.Семенов, С.Н.Хиншельвуд –за исследования в области механизма химических реакций;
- 1967 М.Эйген, Д.Норриш, Дж.Портер – за исследования сверхбыстрых химических реакций с помощью смещения равновесий очень короткими импульсами энергии;



Нобелевские премии по химии, имеющие отношение к химической кинетике:

- 1986 Дж.Ч.Поляни, Ли Юаньчжэ, Д.Хершбах за вклад в развитие исследований элементарных химических процессов
- 1999 А.Зивейл за исследование переходных состояний химических реакций с помощью фемтосекундной спектроскопии



Кафедра химической кинетики
создана в 1944 году

«Нобелевская» кафедра в МГУ

МГУ на Моховой

Весна 1944 г. Состоялись лекции директора ИХФ академика Н.Н. Семенова и Н.М. Эмануэля на химическом факультете МГУ

27 октября 1944 г. Приказ Всесоюзного комитета по делам Высшей школы при СНК СССР № 531 об открытии кафедры кинетики химических процессов Московского ордена Ленина Государственного

1 декабря 1944 г. г. И.С. Менделеев назначен заведующим кафедрой кинетики химических процессов



Личная карточка
И.С. Менделеев
Семейное имя: Менделеев
Имя: Илья
Фамилия: Менделеев
Дата рождения: 1834
Место рождения: Ярославль
Образование: Московский государственный университет
Специальность: Кинетика химических процессов
Адрес: Москва, Моховая ул., д. 11

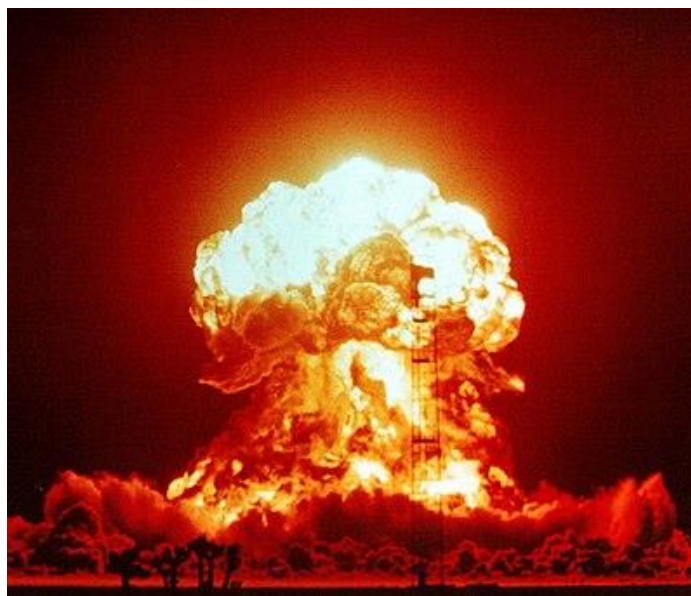
Справка
И.С. Менделеев
Специальность: Кинетика химических процессов
Стаж работы: 10 лет
Средняя заработная плата: 261 руб. 90 коп.

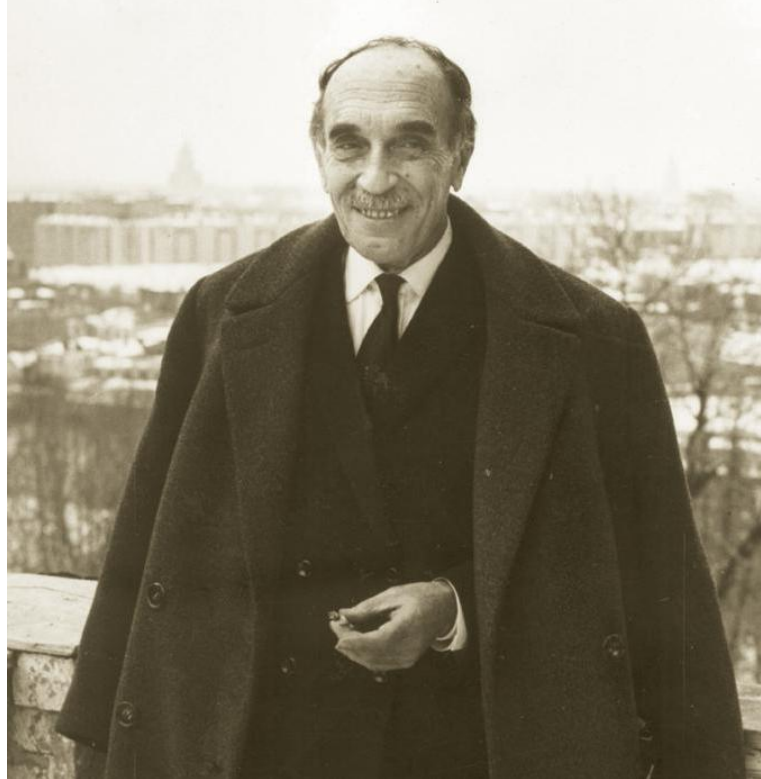
Наименование кафедр и самостоятельных дисциплин	Количество штатных единиц						Количество штатных единиц по самостоятельным дисциплинам					
	Дир. кафедр	Профессора	Доктора наук	Специалисты	Ассистенты	Промоветы	Итого штатных единиц	Директор	Доктора наук	Специалисты	Ассистенты	Промоветы
Специального органического синтеза и химии	1	-	1	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Физической химии	1	-	3	-	3	-	16	-	-	-	-	-
Коллоидной химии	1	-	1	-	-	-	3	-	-	-	-	-
Электрохимии	1	-	1	-	-	-	3	-	-	-	-	-
Кинетики химических процессов	1	-	-	-	-	-	1	-	-	2	2	-
Химической технологии	-	-	-	-	1	-	1	-	-	1	1	-
Итого	11	-	13	4	25	89	1	-	7	4	3	-

5 ноября 1947 г. Приказ Министерства высшего образования СССР № 969 о структуре МГУ, утверждено штатное расписание кафедры кинетики химических процессов

ПРИКАЗ № 969/47
5.11.1947
Министерство высшего образования СССР, И.С. Менделеев
утвердить штатное расписание кафедр и самостоятельных дисциплин

Процессы горения, взрыва





**Николай Николаевич Семенов 1896-1986
(заведующий кафедрой с 1944 по 1986 г.)**

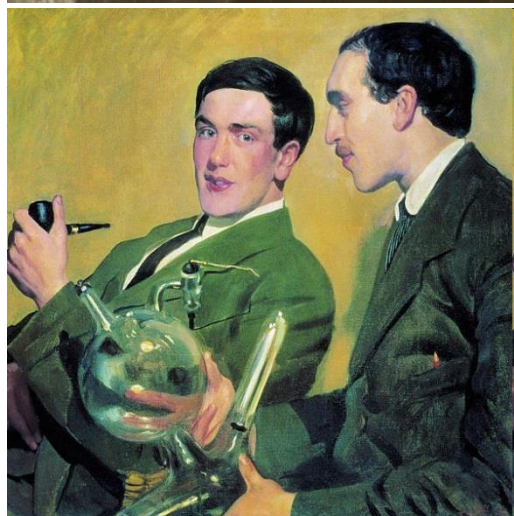
Сталинская премия – 1941, 1949

за работы «Теория цепных
реакций», «Тепловая
теория горения и
взрывов» (1936-1940)



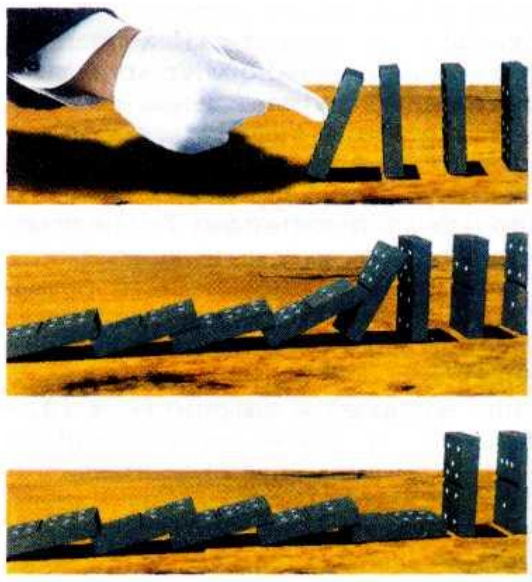
**Нобелевская премия по химии совместно с
Сирилом Хиншельвудом за работы по механизму
химических реакций, 1956**

**Ленинская премия за работы в области кинетики
сложных химических реакций, 1976**

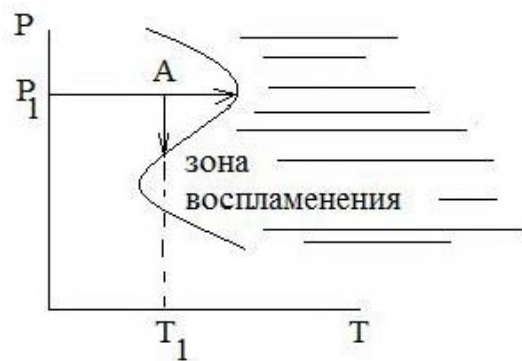
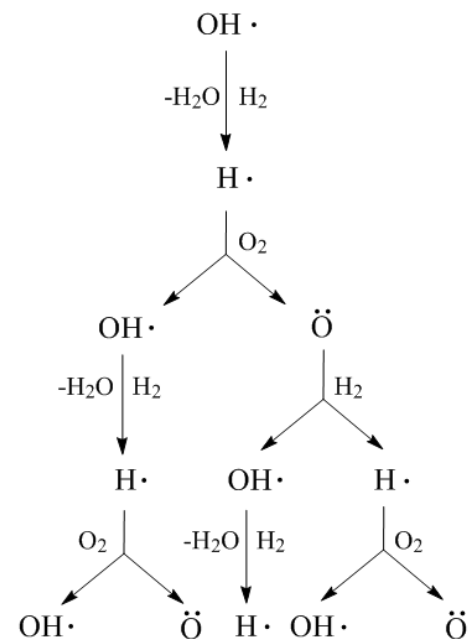


Портрет работы
Б.М.Кустодиева (1921)

Цепные реакции: неразветвленная, разветвленная



М.Боденштейн



Окисление фосфора,
Ю.Б.Харитон, З.Вальта
1923

Никогда не следует проходить мимо неожиданных и непонятных явлений, с которыми невзначай встречаешься в эксперименте. Самое важное в эксперименте — это вовсе не то, что подтверждает уже существующую, пусть даже вашу собственную теорию (хотя это тоже, конечно, нужно). Самое важное то, что ей **ярко противоречит**.

Н.Н.Семенов

Представители научной школы Н.Н.Семенова



Зельдович Я.Б.
1914-1987



В 1939 году Я. Б. Зельдович и Ю.Б.Харитон впервые осуществили расчёт кинетики цепной реакции деления в водном растворе урана



Харитон Ю.Б.
1904-1996



Щелкин К.И.
1911-1968



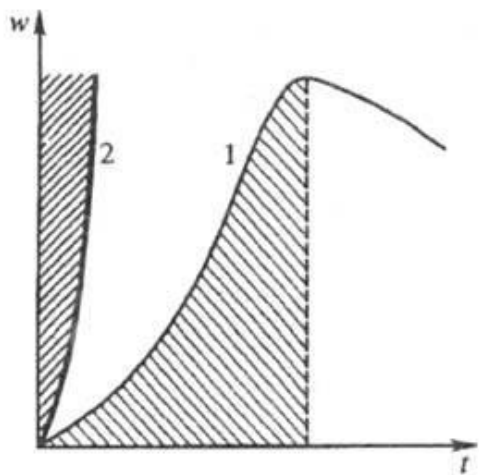
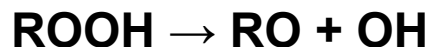
Самый неизвестный из самых заслуженных ученых Советского Союза, научный руководитель и главный конструктор ядерного центра Челябинск-70 (Снежинск)

Николай Маркович Эмануэль
1915-1984

Ленинская премия за цикл исследований свойств и особенностей цепных реакций, 1958



Цепные реакции с вырожденным разветвлением



Зависимость скорости реакций от времени:
1 – реакция с вырожденным разветвлением цепей, 2 – цепная разветвленная реакция.



Окисление циклогексана в циклогексанол (стадия в получении капролактама)



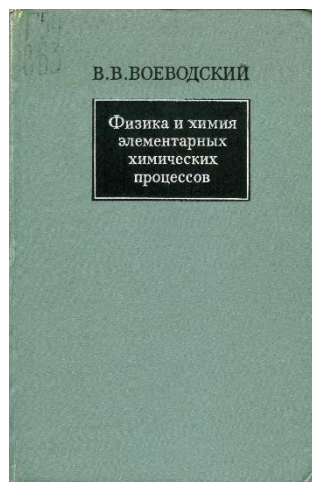
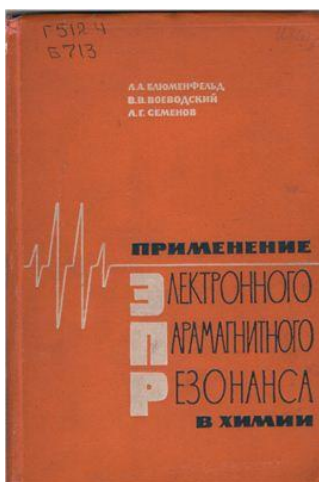
Государственная премия за исследование физико-химических механизмов свободно-радикального перекисного окисления липидов в биологических мембранах, 1983

Первые антиоксиданты (ингибиторы радикальных реакций) на основе пространственно затрудненных фенолов

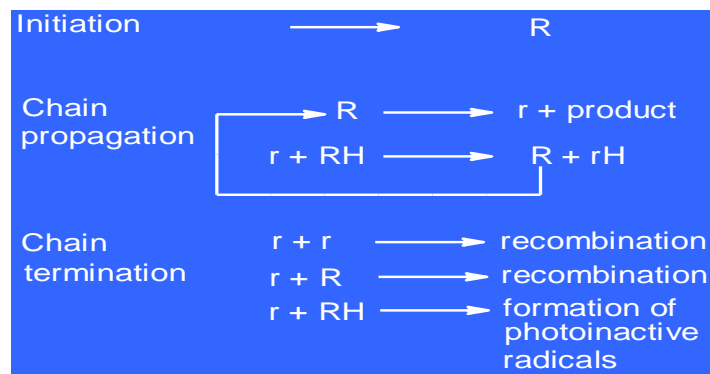


Владислав Владиславович Воеводский (1917-1967)

Государственная премия за цикл
работ по химии свободных
радикалов, 1968



Фоторадикальные цепные реакции





**Виталий Иосифович Гольданский
1923-2001**

**Ленинская премия (1980 г.) за открытие
и изучение
низкотемпературного предела
химических реакций**

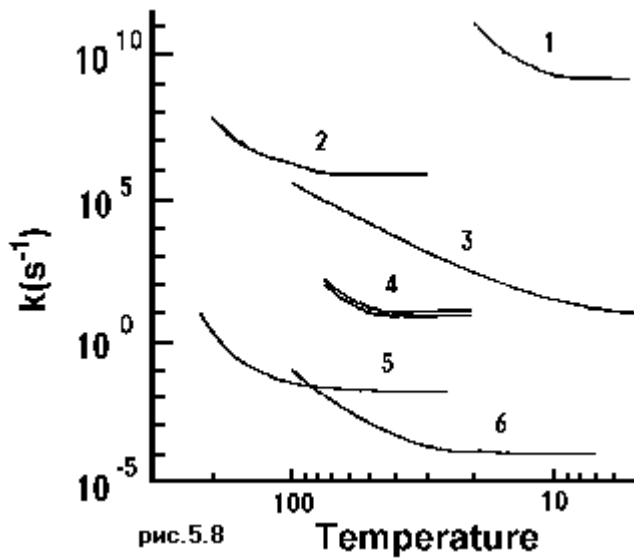


**Государственная премия РФ за работу
«Химия горячих атомов трития как основа
метода исследования поверхностных
молекулярных слоев и структуры
биополимеров», 2000 г.**



Зависимость скорости реакции от температуры

При приближении температуры к абсолютному нулю экспоненциальная зависимость скорости **реакций** от температуры исчезает, скорость **химических реакций** перестает зависеть от температуры и достигает конечного ненулевого значения.



$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$



Открыл магнитный изотопный эффект, обнаружил микроволновое излучение при протекании химической реакции, открыл радиоиндуцируемый магнитный изотопный эффект и спиновый катализ

**Анатолий Леонидович Бучаченко, р.1935 г.,
заведующий кафедрой 1988-2013**



**Премия Ленинского
комсомола, 1968 (за
исследования в области
стабильных радикалов**



**Государственная
премия, 1977 (за работы
по стабильным
радикалам)**



**Ленинская премия, 1986
(за работы по магнитным
спиновым эффектам в
химических реакциях)**



**Премия президента в
области образования
2001 (за создание на базе
новейших достижений
современной физики
интегрированной системы
высшего химического
образования)**

**Премия правительства
в области образования
2012 (за создание много-
уровневой системы подго-
товки специалистов выс-
шей квалификации в об-
ласти естественных наук)**



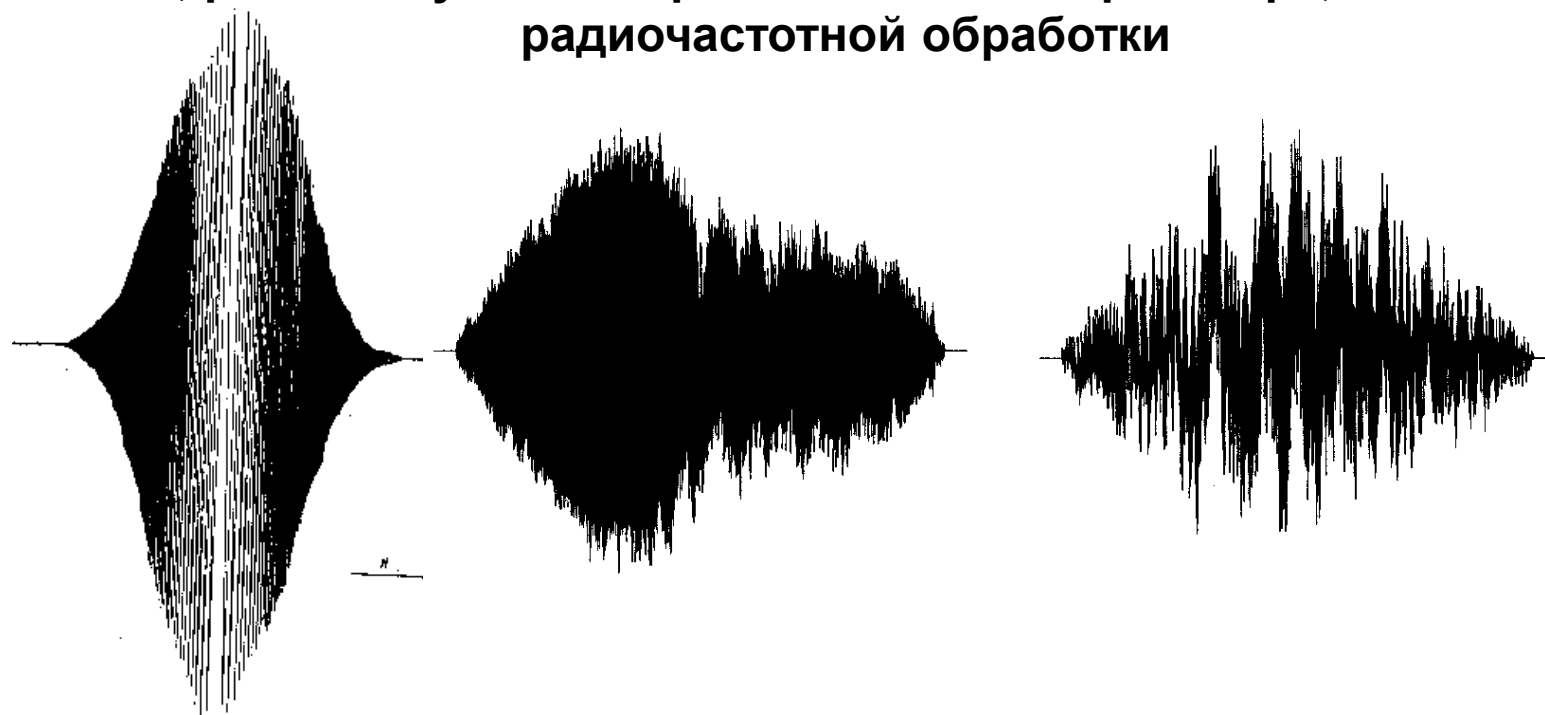
Магнитный изотопный эффект – явление, открытое в 1976 году, широко используется в химии, геохимии и экологической химии, способствует продвижению в биологии и биохимии, в физике твердого тела.

Элементы, для которых открыт магнитный изотопный эффект:

H, Mg, Hg, C, Si, Ge, Sn, O, Si, U



Химически индуцированное радиоизлучение поляризованных молекул хинона, радиоизлучение в физиологическом растворе, воде после их радиочастотной обработки





**Илья Васильевич Березин,
выпускник кафедры
(1923-1987)**

**Ленинская премия за
теоретическое, экспериментальное
и клиническое обоснование
использования иммобилизованных
ферментов для лечения сердечно-
сосудистых заболеваний, 1982**

**Основатель и первый заведующий
кафедрой химической энзимологии**





**Александр Евгеньевич Шилов
1930 - 2014**

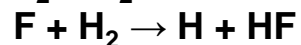
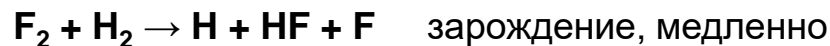


**Государственная премия СССР
(1982) за цикл работ
«Химическая фиксация
молекулярного азота
соединениями переходных
металлов»**

**Государственная премия РФ
(1998) за работу
"Микросомальное окисление
и метаболизм лекарств:
механизмы оксигеназных
реакций, катализируемых
цитохромом P450, и их
моделирование".**



Цепные реакции с вырожденным разветвлением



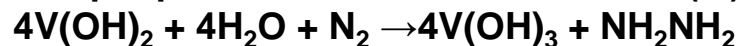
Химические лазеры



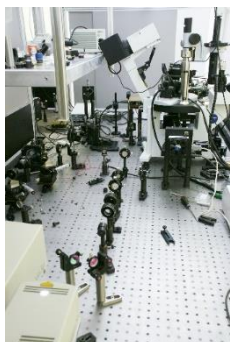
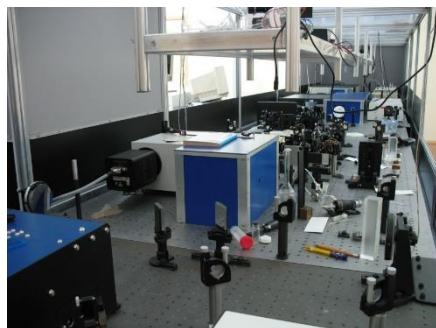
Фиксация молекулярного азота в растворах в присутствии комплексов металлов

Реакции восстановления азота до гидразина и аммиака в водных или водно-спиртовых средах (в протонных средах).

Катализаторы реакций восстановления Mo(III) и V(II),



Базовая кафедра для ФИЦ «Химическая физика» им. Н.Н. Семенова РАН

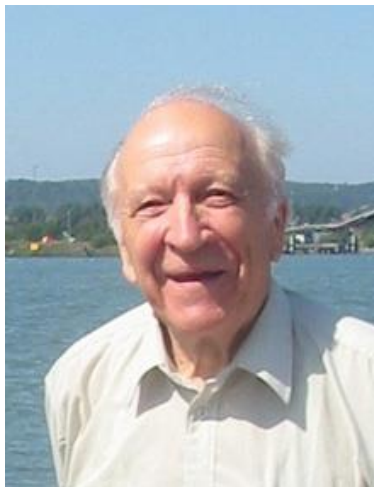


Партнеры - лаборатории ФИЦ:

- био- и нанофотоники;
- функциональных нанокompозитов;
- гетерогенного катализа;
- химической физики наноструктур;
- химической физики биосистем;
- кинетики механохимических и свободно-радикальных процессов.



**Ломоносовская премия МГУ учреждена
Постановлением Совета Народных Комиссаров СССР
№635 от 29 мая 1944 г.**



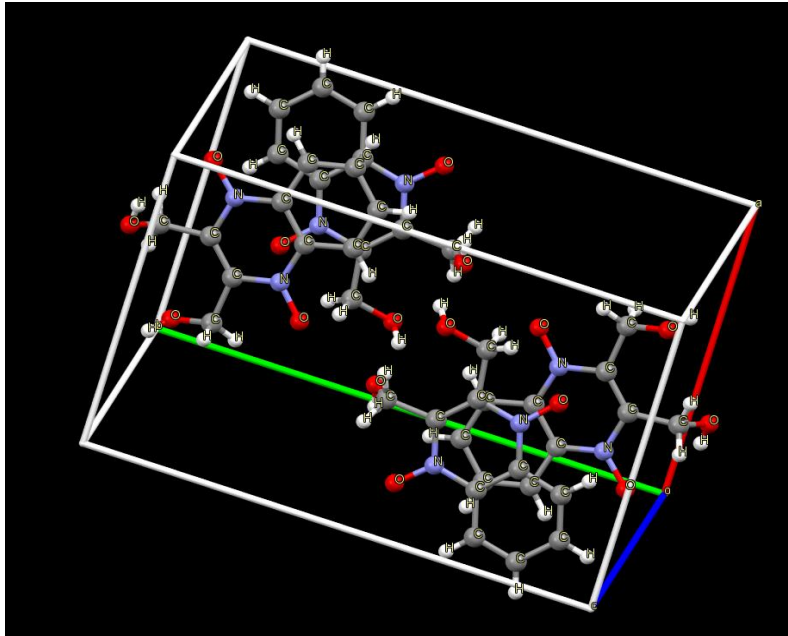
**Профессор Г.Б.Сергеев, 1978, за цикл работ
«Теоретические и практические аспекты
криохимии»**

Лаборатория химии низких температур

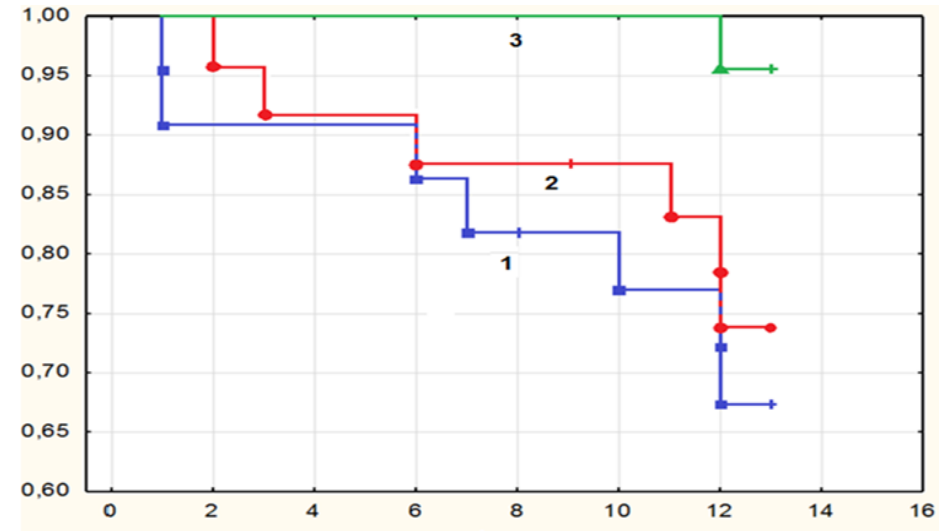
Основные направления исследований:

- 1. Криохимический синтез наноразмерных форм лекарственных веществ (ЛВ). Использование полиморфизма для изменения активности ЛВ.*
- 2. Криохимический синтез гибридных наночастиц ЛВ с биоактивными металлами (Ag, Cu, Fe) и магнитными соединениями металлов ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , ZnFe_2O_3 , CoFe_2O_3 , NiFe_2O_3) с целью создания эффективных антибактериальных препаратов.*
- 3. Создание систем для плазмонно-усиленной диагностики, лазерной, микроволновой и магнитной гипертермии*
- 4. Синтез хиральных наноструктур для плазмонно-усиленного КД-детектирования и разделения оптически активных веществ, и адресной доставки ЛВ*

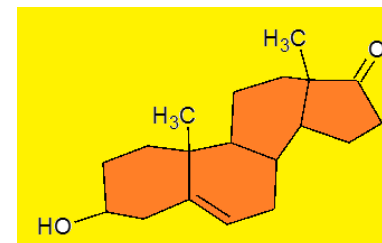
Возможность получать при криохимической модификации различные полиморфные модификации ЛВ



Влияние дегидроэпиандростерона (ДГЕА) - эндогенного стероидного нейrogормона на выживаемость состарившихся лабораторных животных

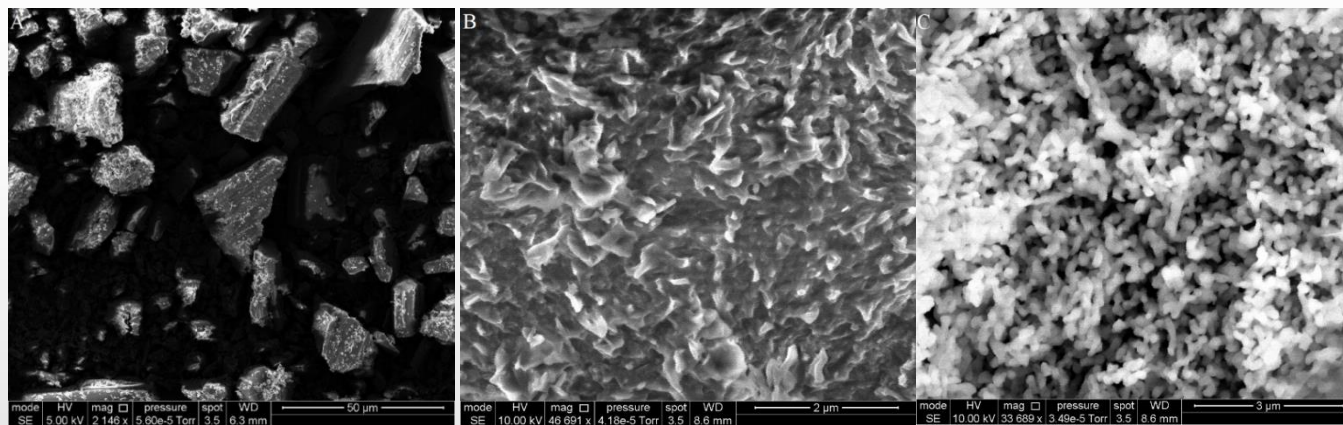


1 – контрольная группа, 2 – группа, получавшая исходный ДГЕА (FI, 100 мкм), 3 – группа, получавшая наноформу ДГЭА [FVII(70 %)+ FVIII(30%), 100 нм].



Размерная и структурная модификация диоксидина методом низкотемпературной соконденсации паров

Flow of CO ₂ , mole/hour	Condensation rate of carrier gas CO ₂ , molecules*s ⁻¹ *cm ⁻² *10 ⁻¹⁶	The ratio of condensation rates CO ₂ /dioxidine	Phase composition	Specific surface area, m ² /g	Particle size, nm
0	0,0	0	T:H = 7:1	9,6	414±80
10,0	69,7	92,50	T:N= 3:2	78	51±10



A

B

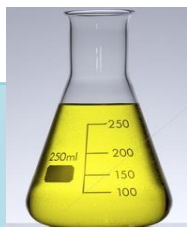
C

СЭМ микрофотографии исходного диоксидина (A) и образцов криомодифицированного диоксидина полученного конденсацией паров в отсутствие потока газа носителя (CO₂) (B), соконденсацией паров с газом носителем (CO₂), скорость потока $7.0 * 10^{16}$ molecules*s⁻¹ *cm⁻² (C),

Nanomaterials-2021, id_1258398

Криохимический синтез гибридных нанокomпозитов

**Водные
Растворы
и суспензии
лекарственных
веществ**



**Быстрое
диспергирование
и замораживание
в жидком азоте
-196 С**



**Криогенная
сублимационная
сушка**

**Золи наночастиц
металлов и их
соединений**



- ✓ Термический анализ
- ✓ УФ-спектроскопия
- ✓ Рентгеновская дифракция
- ✓ Просвечивающая (ПЭМ)
- ✓ Электронная микроскопия
- ✓ ИК-Фурье спектроскопия
- ✓ ЯМР- спектроскопия
- ✓ Низкотемпературная адсорбция и хроматография



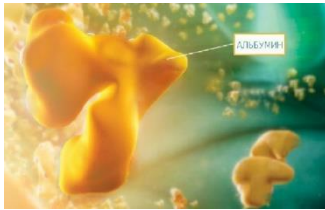
Использование криогенных технологий для получения систем контролируемого высвобождения лекарственных веществ



Желатин,
гидролизанный
коллаген



Хитозан-ацетат



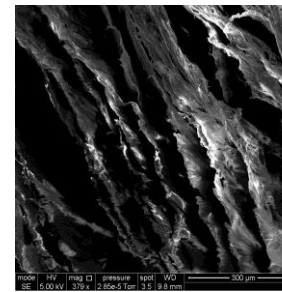
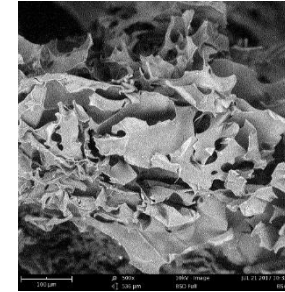
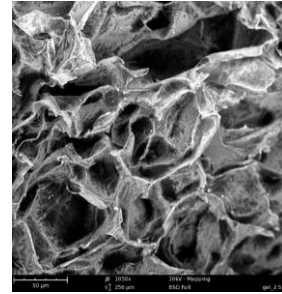
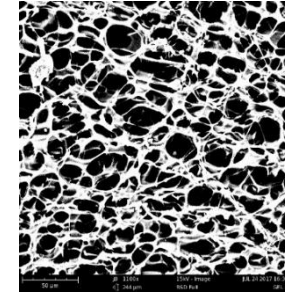
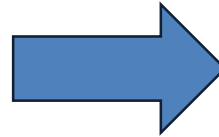
БСА



Альгинат кальция

Биополимерные матрицы:

Низкотемпературная
модификация
+ сшивание



4-72 часа

Низкотемпературная модификация:

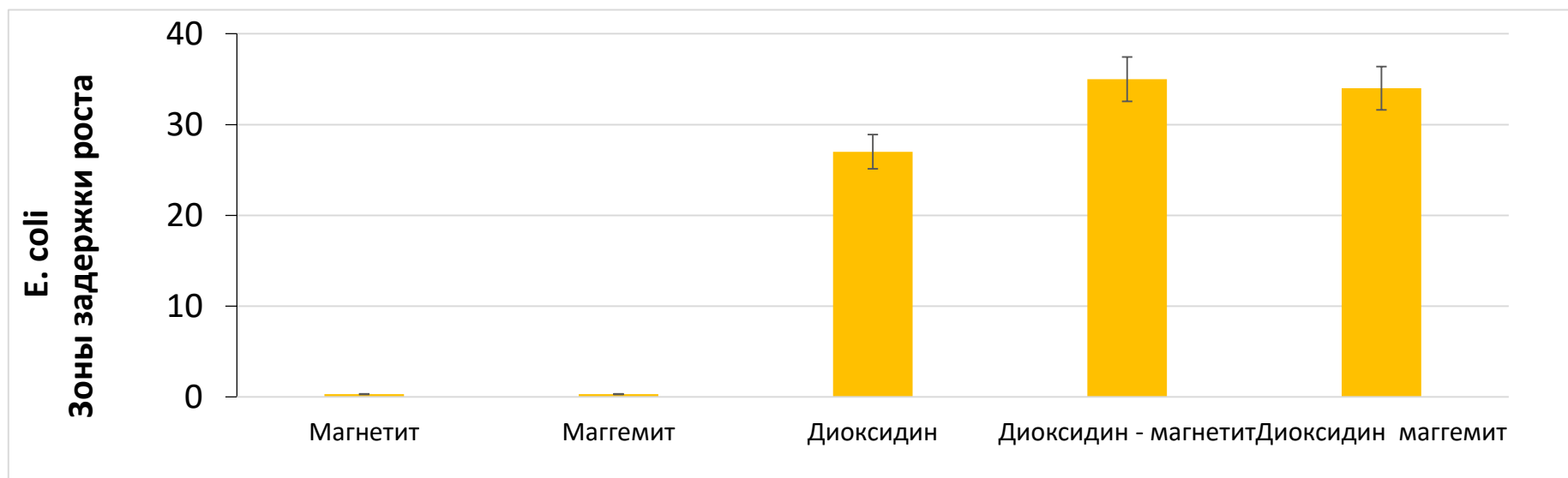
Перемешивание при
замораживании

Замораживание при
-10 ... -196°

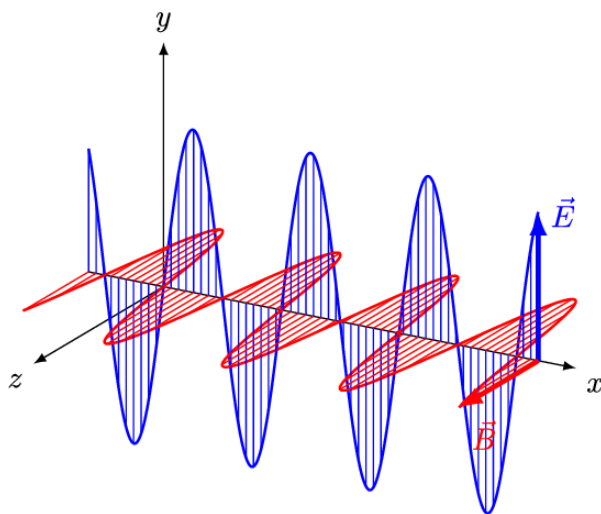
Различные концентрации
прекурсоров и растворители

Модифицирующие
добавки

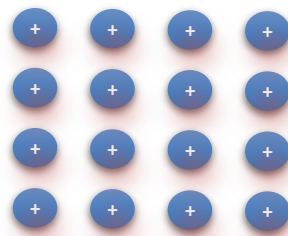
Антибактериальная активность наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита (Fe_3O_4) и их наноконпозитов с диоксидином



Поверхностный плазмонный резонанс



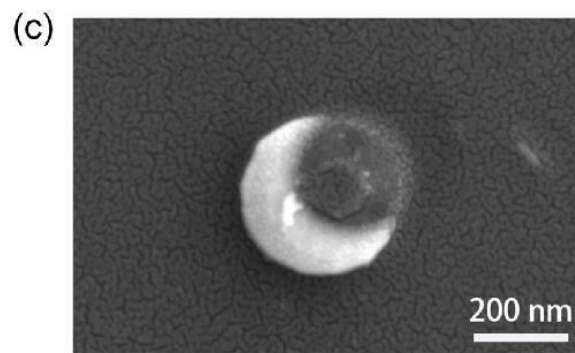
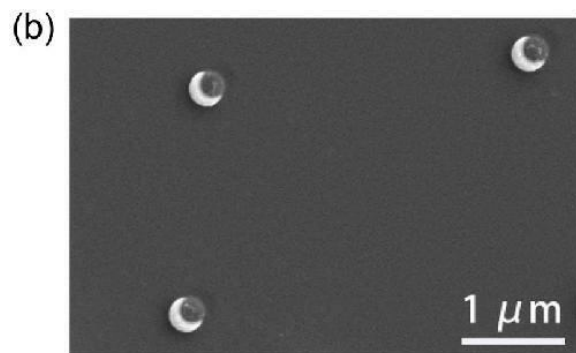
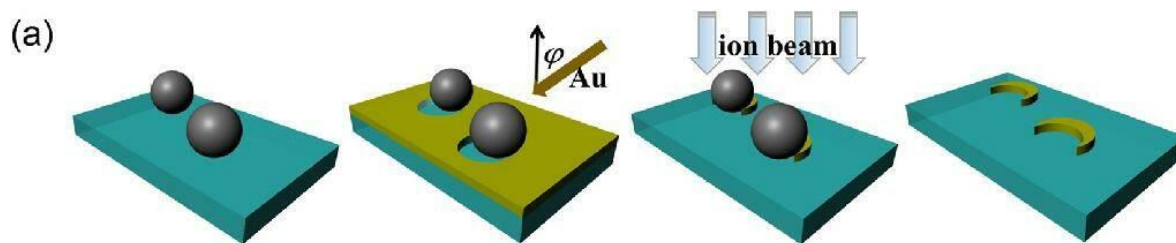
Наночастица
металла



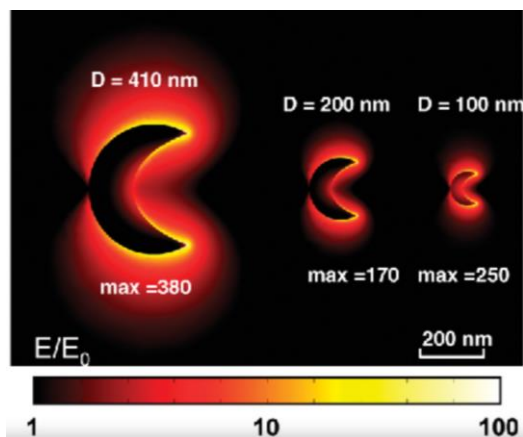
● Ядра
● Электроны

Электромагнитная волна может вызывать колебания электронной плотности в наночастицах металлов. Это явление называется **поверхностный плазмонный резонанс**

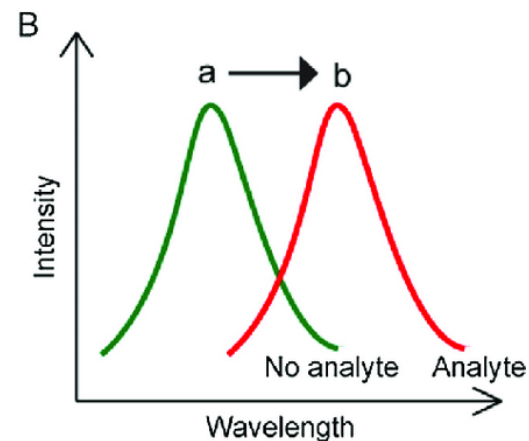
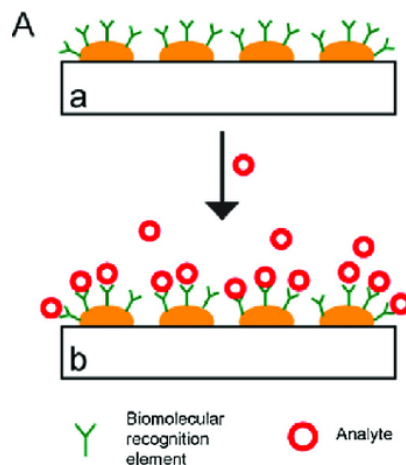
Формирование наночастиц с формой полумесяца



Принцип действия сенсоров на основе плазмонных наночастиц



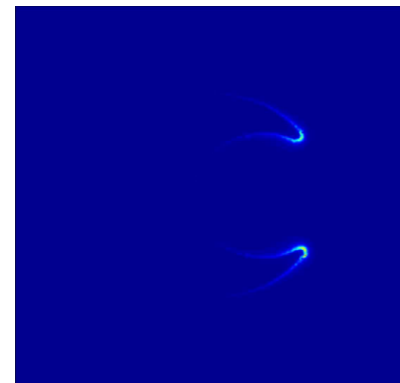
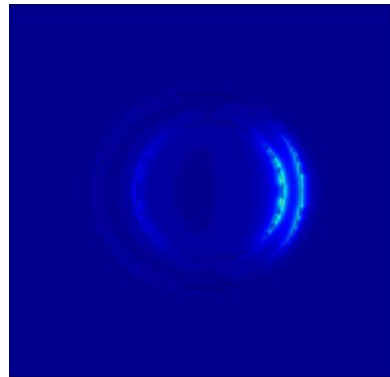
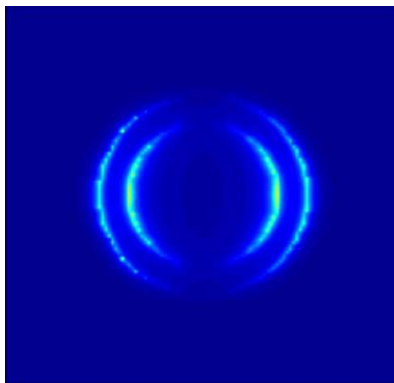
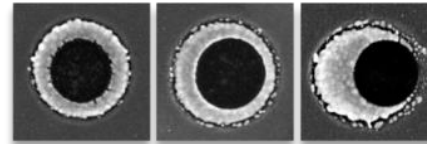
Возбуждение плазмонного резонанса вызывает усиление электрического поля вблизи частицы



Связывание молекул аналита вызывает локальное изменение показателя преломления => изменение условий резонанса (сдвиг полосы в спектре)

Локальное усиление электрического поля

Золотые наночастицы

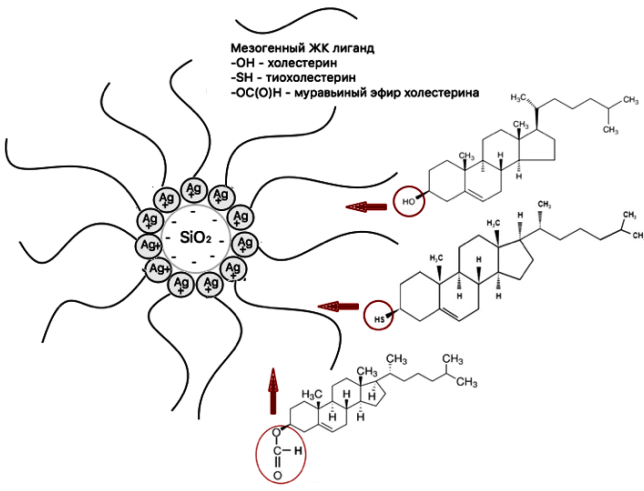
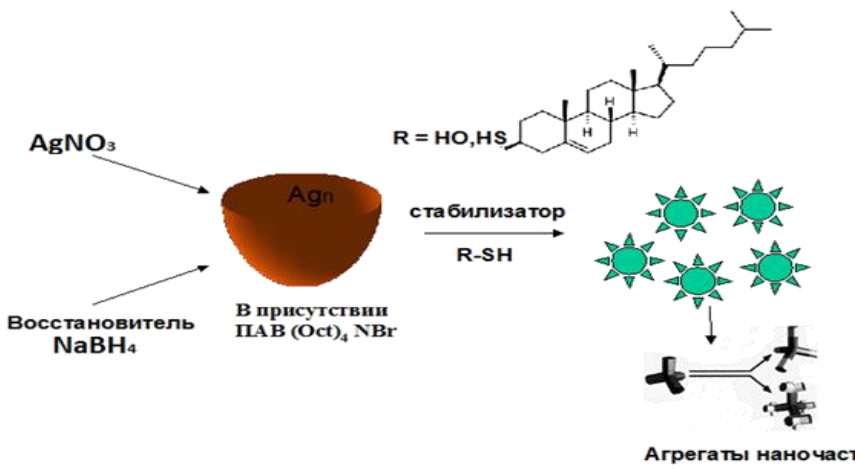


Контролируя форму частиц, можно управлять пространственной локализацией электрического поля

Nano Letters, **2013**, 13, 1216-1220

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ И ГИБРИДНЫХ НАНОАГРЕГАТОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

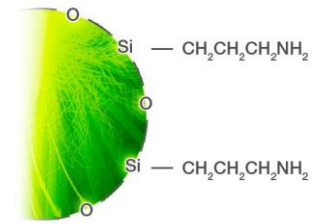
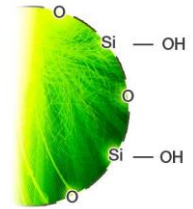
Громова Яна Андреевна
Громова Софья Андреевна



Площади поверхностей (м²/г) носителей до/после модифицирования гибридной системой НЧС-ТХол

Система	SiO ₂ («BP-SIL Zorbax Bulk Packing 7μ»)	SiO ₂ -C ₃ H ₆ -NH ₂ («BP-NH ₂ Zorbax Bulk Packing 7μ»)
Носитель	(105±4) м ² /г	(265±6) м ² /г
Носитель-ТХол	(142±5) м ² /г	(285±6) м ² /г
Носитель-НЧС-ТХол	(338±8) м ² /г	(366±9) м ² /г

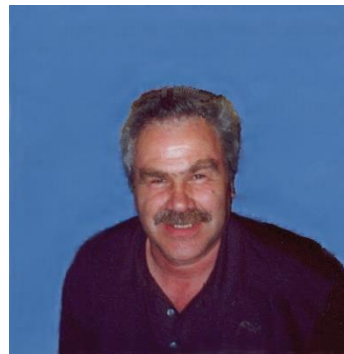
Адсорбция гибридных НЧС серебра



BP-SIL Zorbax Bulk Packing 7μ»

«BP-NH₂ Zorbax Bulk Packing 7μ»

**Ломоносовская премия МГУ учреждена
Постановлением Совета Народных Комиссаров СССР
№635 от 29 мая 1944 г.**

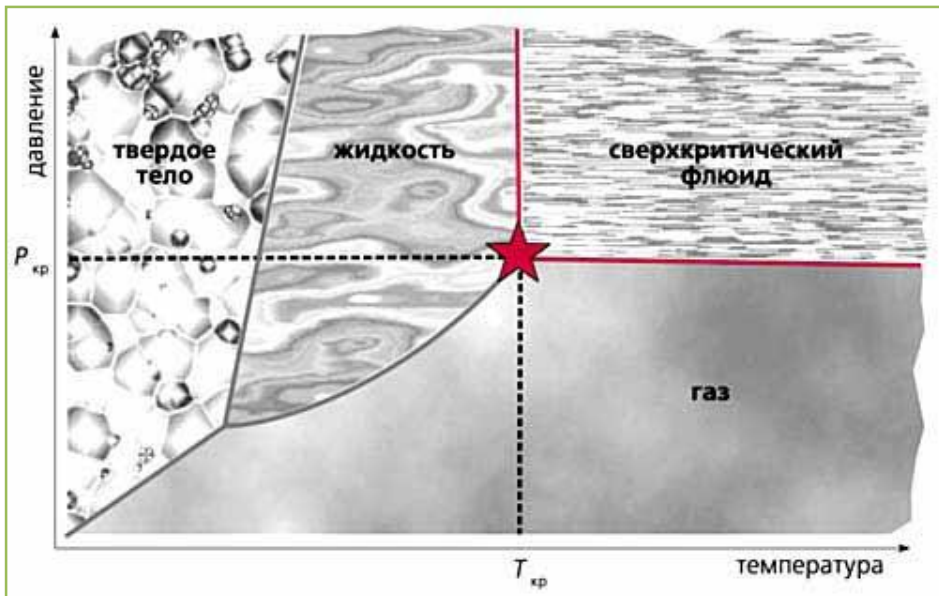


М.Я.Мельников, В.И.Пергушов, Ю.И.Вайнштейн, 2003, за цикл работ «Химия электронно-возбуждённых интермедиатов. Матричные эффекты и молекулярная организация процессов»

Лаборатории химической кинетики, нано- и биофотоники



ЦЕНТР СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ



GL

- Низкая вязкость
- Высокие коэффициенты диффузии
- Отсутствие поверхностного натяжения и капиллярного эффекта

LL

- Высокая растворяющая способность



Плавное изменение основных свойств (плотность, растворяющая способность, диэлектрическая проницаемость и др.) путем изменения давления и температуры

Сверхкритический CO_2 - «зеленый» растворитель:

- Низкие критические параметры
- В нормальных условиях - газ
- Негорючий
- Малотоксичный
- Химически инертный
- Дешевый и доступный

Медицина

Косметика

Химия

СКФ

Пищевая
промышленность

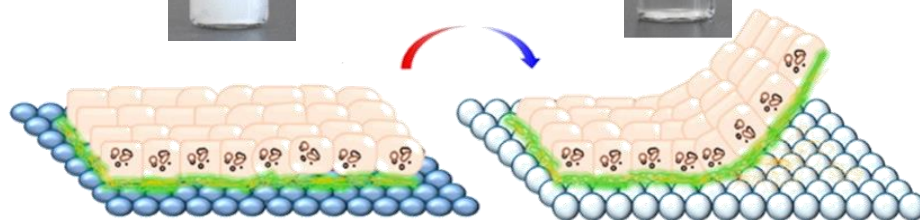
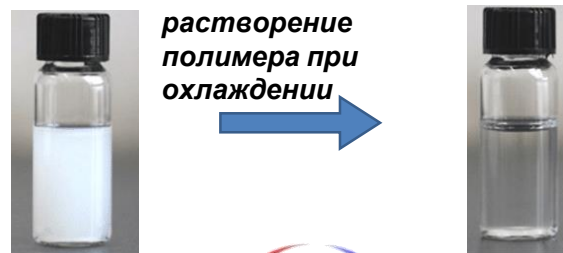
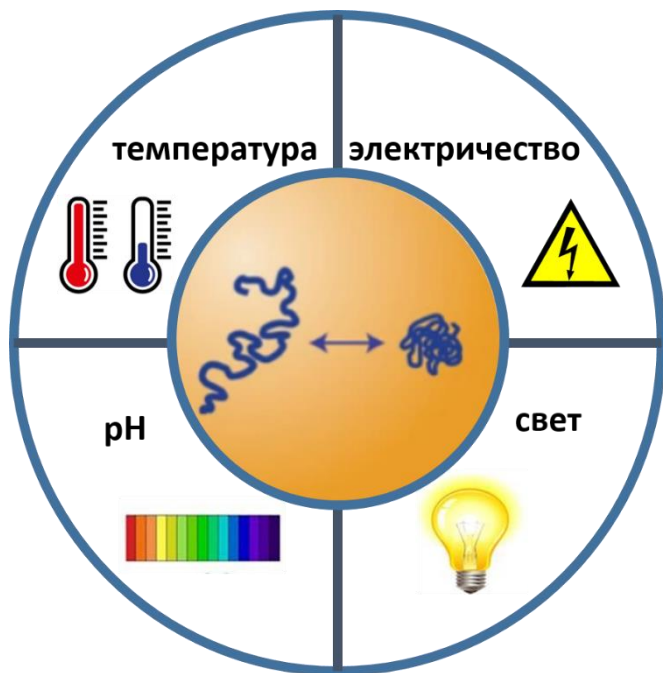
Переработка
отходов

Материалы

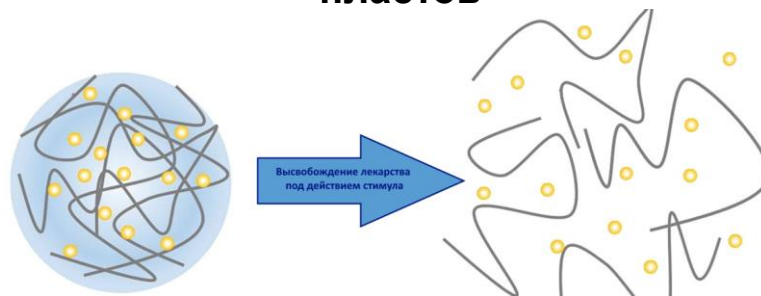
Энергетика

Стимул-чувствительные полимеры в тканевой инженерии и системах доставки лекарств: микроструктура матриц и растворов

Изменение конформации полимерной цепи или объемных параметров полимерной матрицы при внешнем воздействии



покрытия для получения клеточных пластов

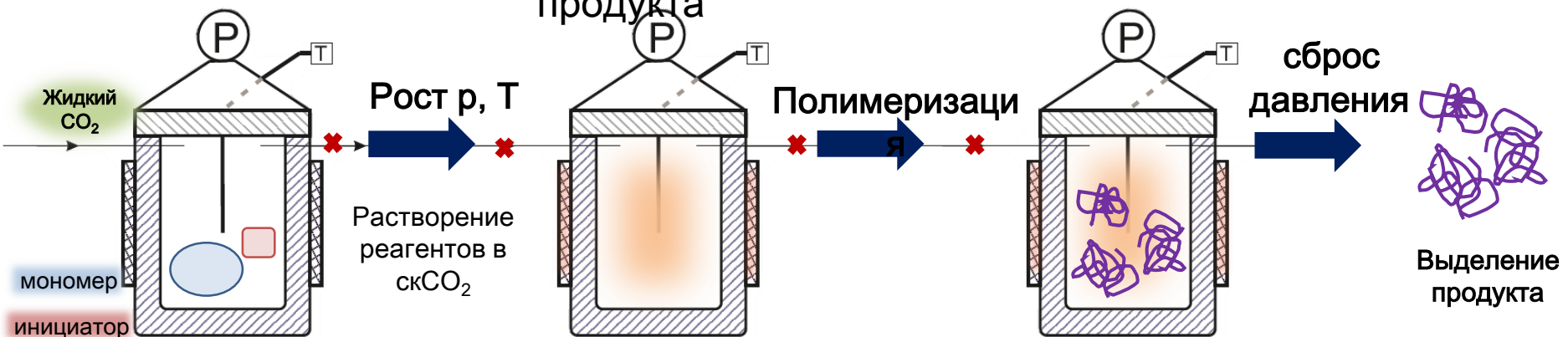


системы доставки лекарств на основе гидрогелей

Полимеризация в сверхкритическом CO₂

- Управление растворяющей способностью СКФ за счет изменения p и T
- Простое удаление СКФ из материала при сбросе давления
- Отсутствие стадии дополнительной очистки продукта

Стимул-чувствительные полимеры с заданными молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением



Проблема

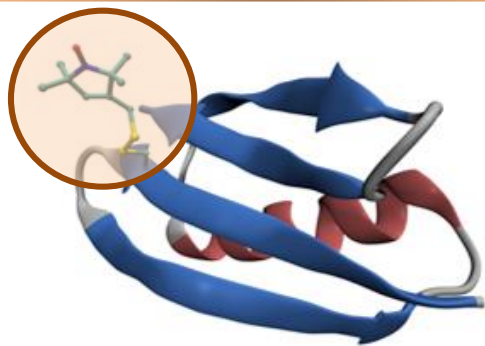
управление процессами
набухания/растворения полимерных
матриц

Информация

данные о микроструктуре раствора, динамике
полимерных цепей, агрегации макромолекул,
вязкости среды и др.

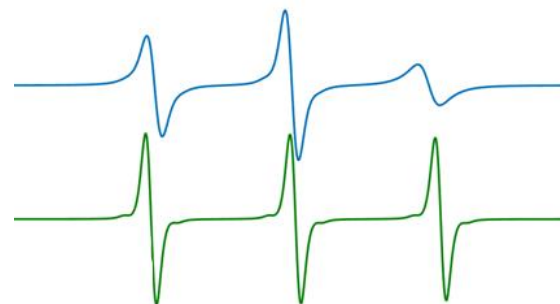
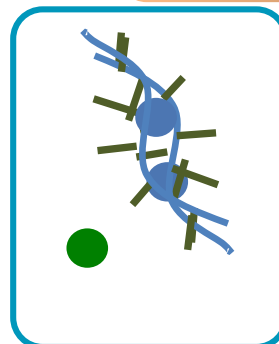
Метод контроля: спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

метод спиновой метки



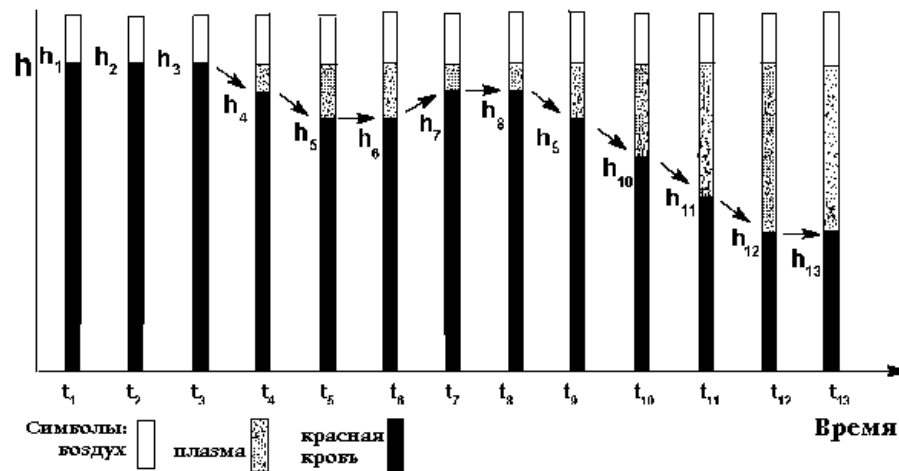
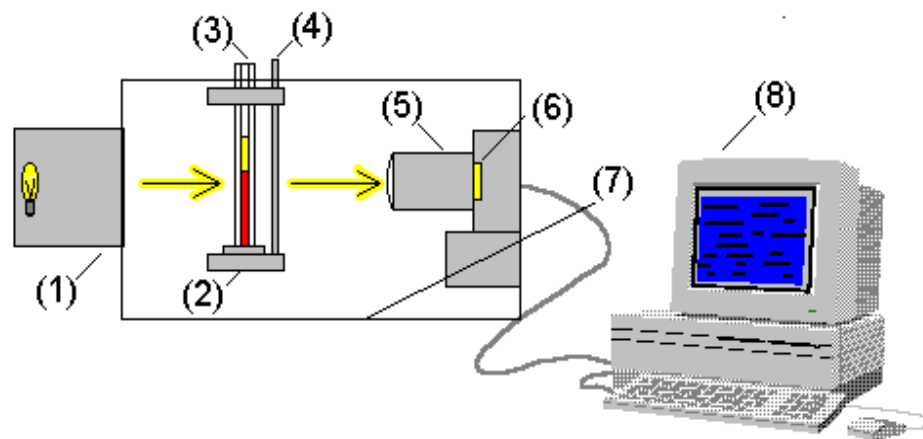
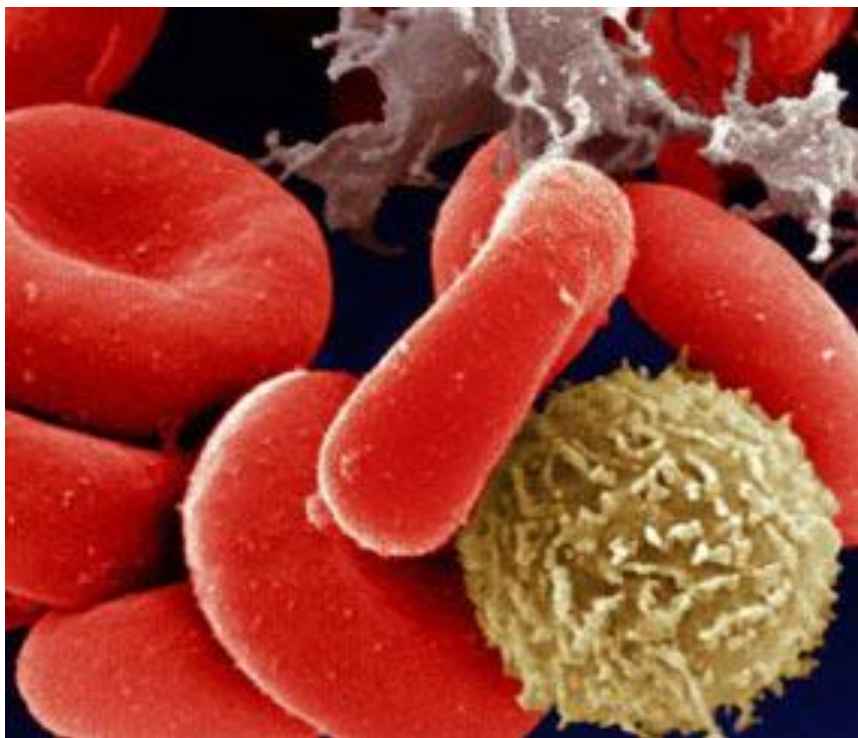
динамика цепей, агрегация
макромолекул,
комплексообразование...

метод спиновой зонды



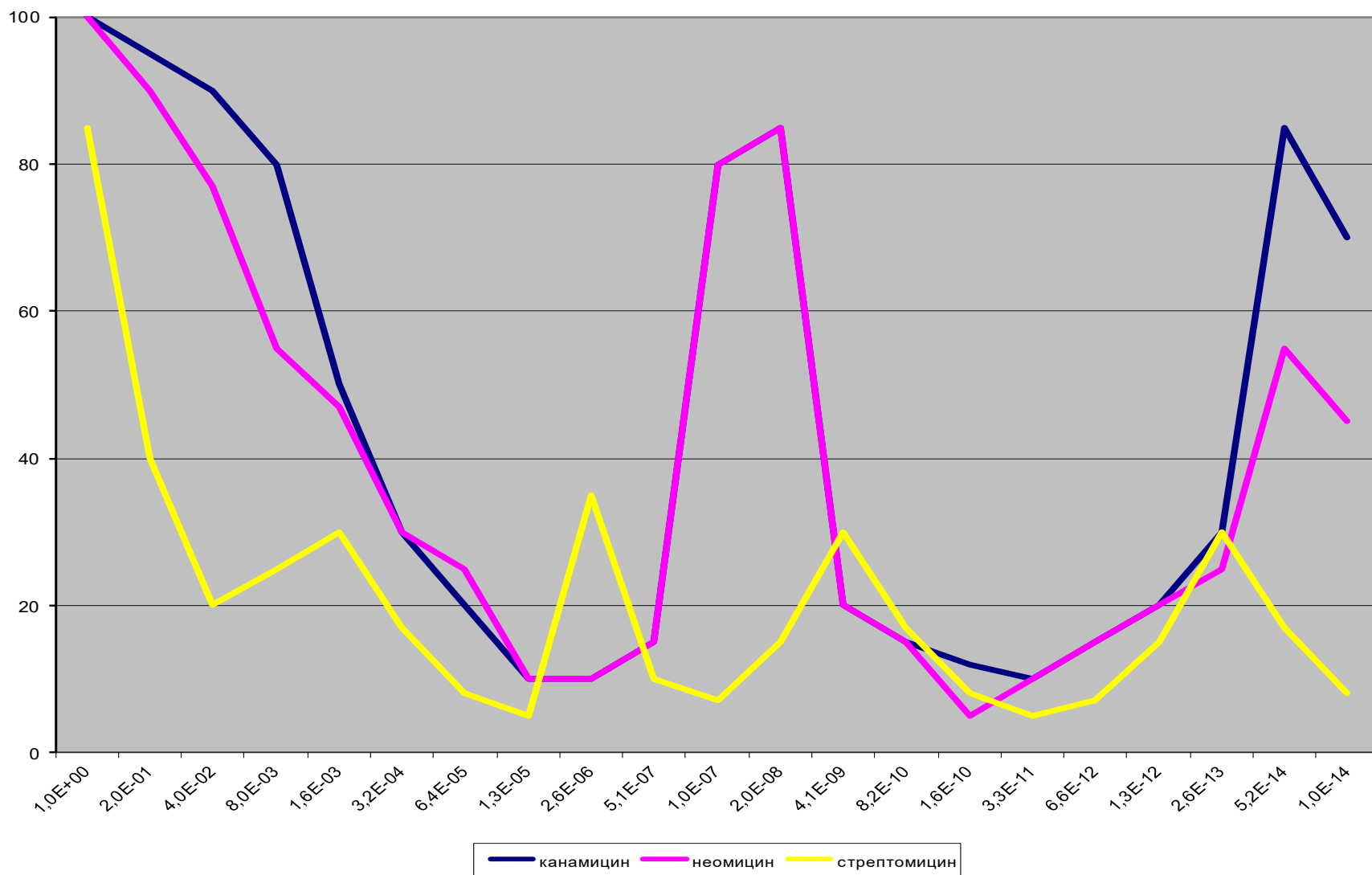
неоднородности в растворах, вязкость
среды, **ориентация**...

Неспецифический биосенсор на основе цельных клеток крови. Динамические характеристики оседания крови.



Исследование активности аминогликозидов (канамицин, неомецин, стрептомицин) на биосенсорный ответ клеток крови

Эффекты доз



НОВЫЙ ФОРМАТ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ БИОМАТЕРИАЛА БЕЗ ХОЛОДОВОЙ ЦЕПИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ (ТЕХНОЛОГИЯ СУХИХ ПЯТЕН КРОВИ)

Области исследования:

МЕДИЦИНА

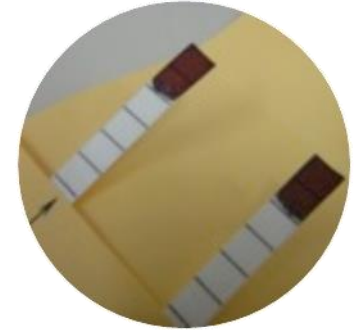
- Массовый дистанционный скрининг населения (Программы ВОЗ в странах Африки и Азии)
- Иммунодиетология

ФАРМАЦЕВТИКА

- Доклинические исследования новых фармацевтических препаратов

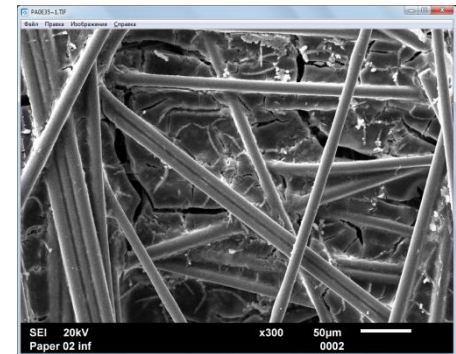
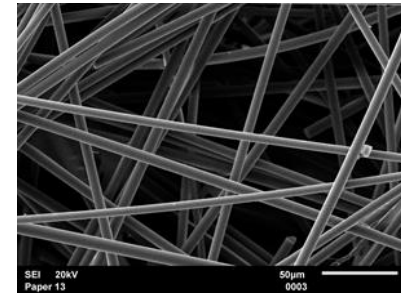
ВЕТЕРИНАРИЯ

- Эпизотологический мониторинг. Выявление и предупреждение распространения опасных заболеваний диких животных (Программы МЭБ ООН)
- Контроль вакцинации при сельхозпроизводстве
- Создание банков данных для мониторинга рынка сельхозпроизводства.



Преимущества стекловолоконного мембранного носителя в виде полосок

1. Высокая и равномерная смачиваемость
2. Высокая пористость и стандартизованная удельная емкость (70 мг/см^2)
3. Полоска из пористой мембраны легко впитывает жидкость за счет капиллярных сил, т.е. выступает в качестве микродозатора, удерживающего в порах строго определенный объем жидкости, не зависящий от гематокрита
4. Возможность проведения количественного анализа, так как кровь или сыворотка не проникает в структуру волокон носителя и после высушивания жидкости остается в виде сухих включений в порах носителя и полностью перерастворяется при добавлении воды
5. Легкость дозирования разных объемов образца при отрезании сегмента полоски разной площади

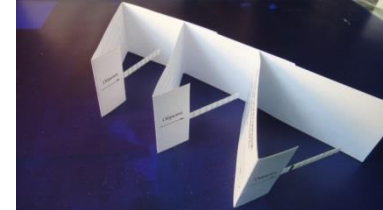


Принцип работы технологии сухих пятен на примере использования в ветеринарии

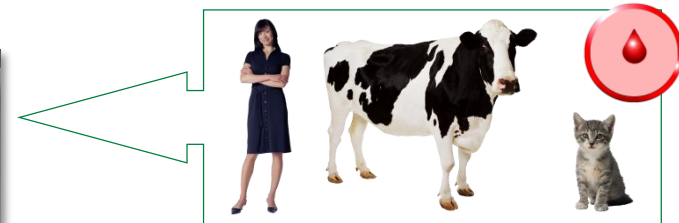
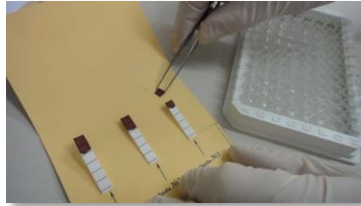
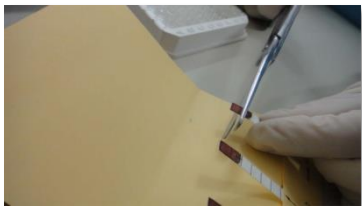
Набор для сухих образцов биоматериалов



Отбор, нанесение, высушивание пробы на мембранной карточке и транспортировка в лабораторию без холодной цепи



Десорбция пробы в лаборатории и проведение анализа (ПЦР, ИФА, ГЖХ, ХМС и др.), сохранение контрольных образцов



Обработка результатов анализа, отправка заказчику



Принтер для печати лекарств на пищевой бумаге



**сверхточная
форсунка
минимальная
дозировка**



Создание любых комбинаций
фармсубстанций
с учетом индивидуальной
потребности (рецепту)



Точное задание концентрации
для каждого действующего
компонента



Точная дозировка
и исключение возможности
передозировок



Возможность отправки готовой
лекарственной формы по почте
конкретному клиенту
Возможность печати курсов
приема для пожилых людей.

Проект: Pharmprint (индивидуальная фармацевтика) (2D аддитивная технология точного дозирования на впитывающие материалы)



ПОБЕДИТЕЛИ ПРЕМИИ «НОВАТОР МОСКВЫ»

Раздел: Медицина и фармацевтика

Номинация: Проекты меняющие реальность.

Название проекта:

ФармПринт – технологии дозирования и персонализации фармацевтики.

Разработчик:
инженер Гордеев В.В.
Научный руководитель:
д.фарм.н. Кондаков С.Э.





Синтез структурных аналогов физиологически активных соединений

Разработка методов синтеза органических соединений разных классов

Альтернативные пути получения известных соединений

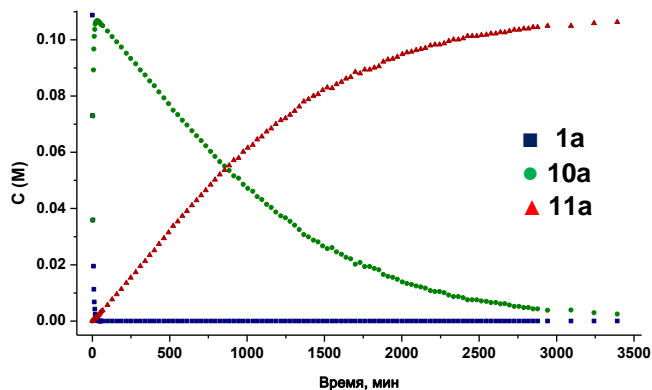
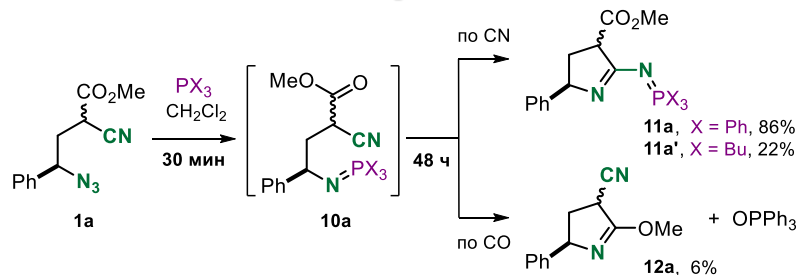
Выход на соединения новых типов

Поиск новых типов поведения молекул в химических реакциях

Поиск путей управления поведением молекул

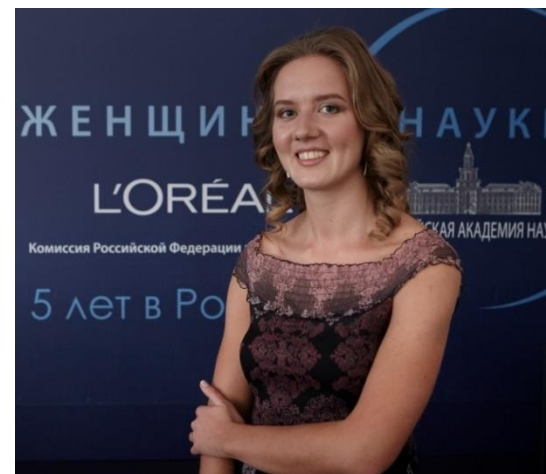
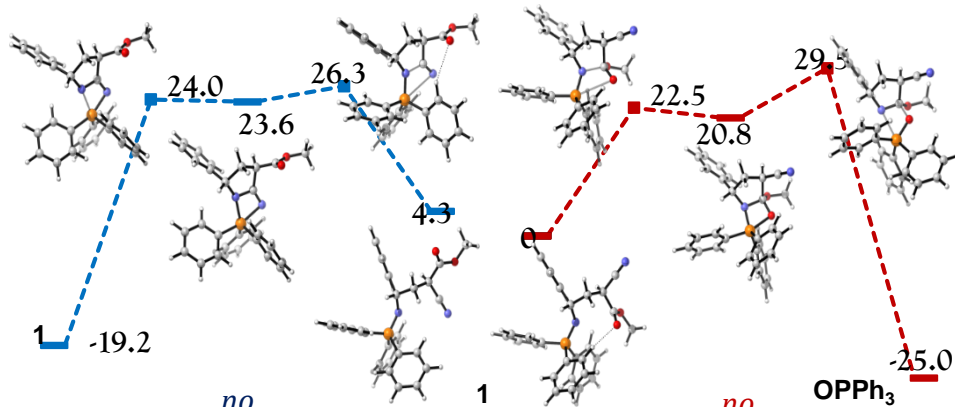
Квантово-химические расчёты: структура – реакционная способность

Каскад: реакция Штаудингера / аза-реакция Виттига



Квантовохимические расчёты

DFT/B3LYP/def2-SVP/RIJCOSX



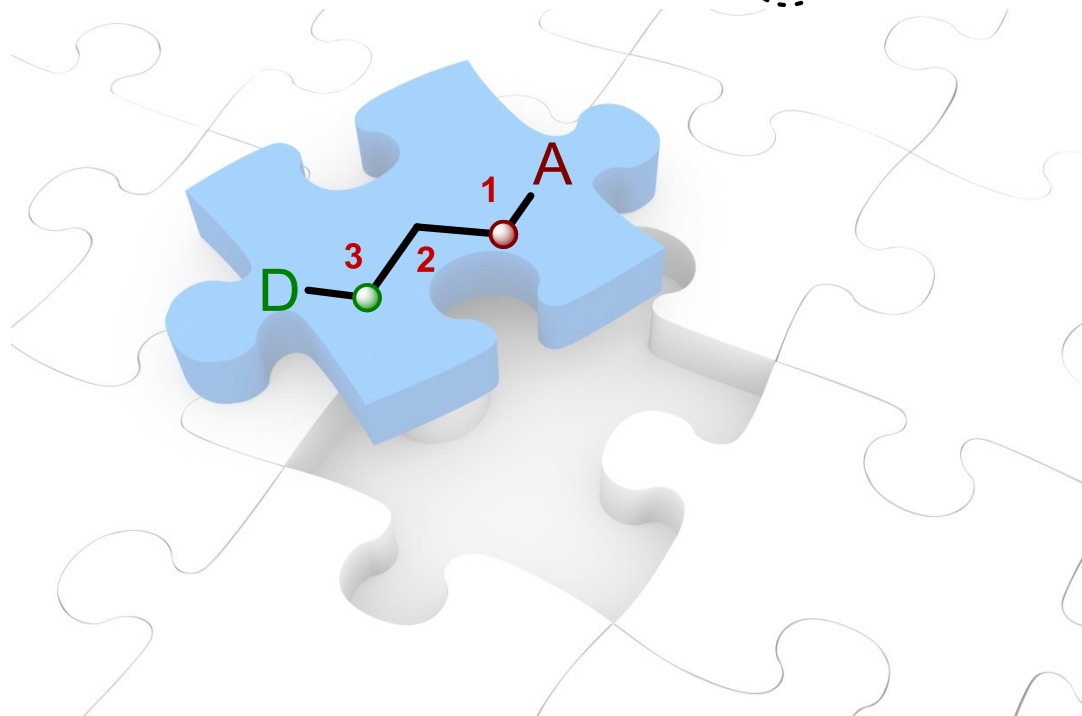
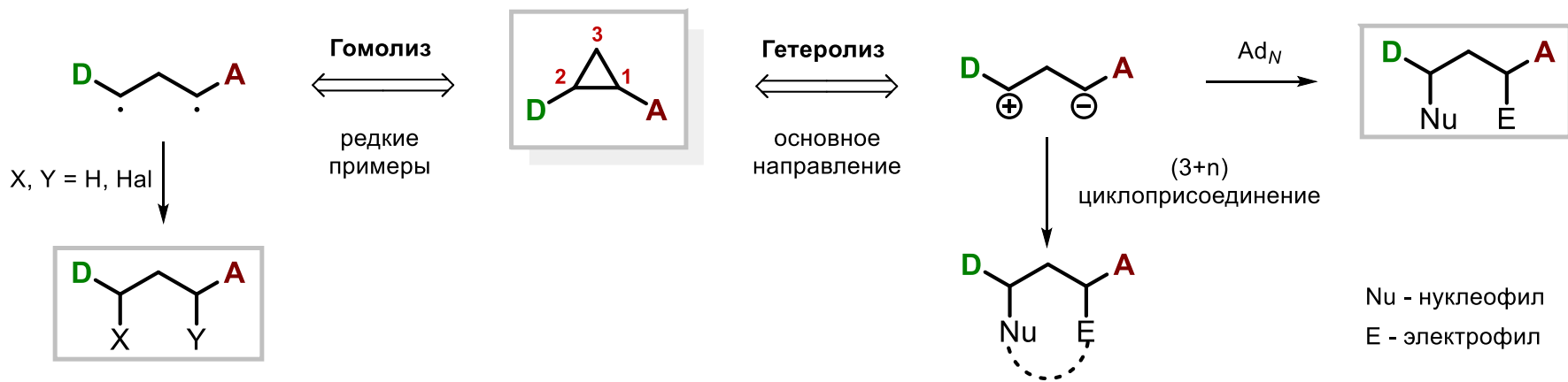
Стипендиат конкурса Л'ОРЕАЛЬ-
ЮНЕСКО «Для женщин в науке»



Премия правительства Москвы
молодым ученым в номинации
«Химия и науки о материалах»

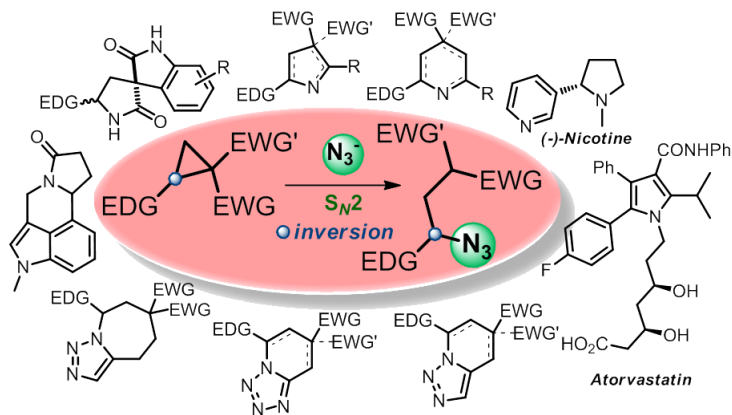
Донорно-акцепторные циклопропаны

Трёхуглеродные строительные блоки

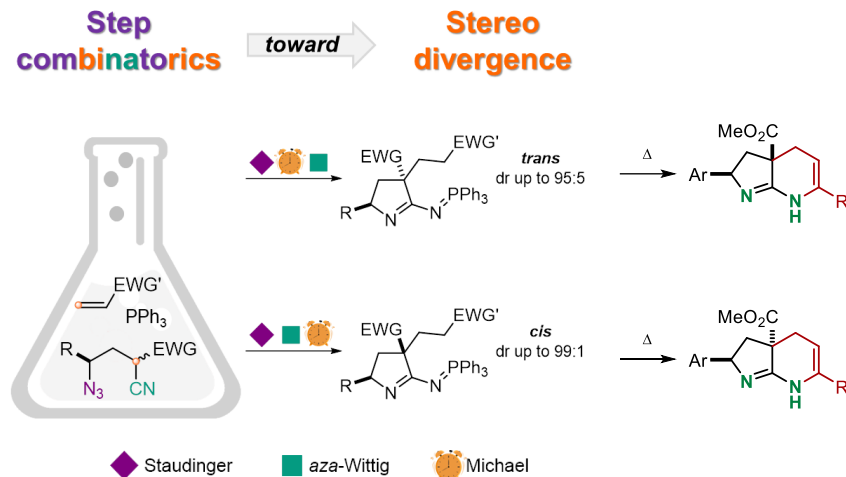


Донорно-акцепторные циклопропаны

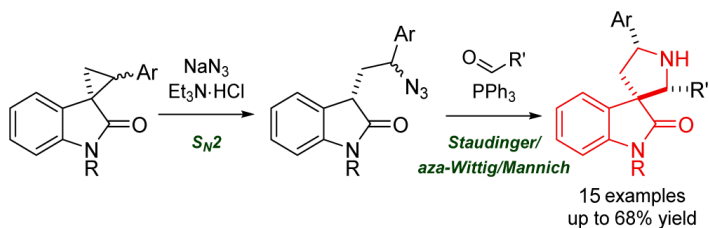
■ Нуклеофильное раскрытие азид-ионом



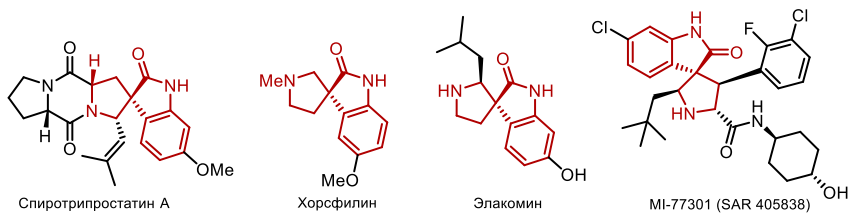
■ Стереоселективный синтез 7-аза-индолов



■ Синтез спиро[оксиндол-3,3'-пирролидинов]

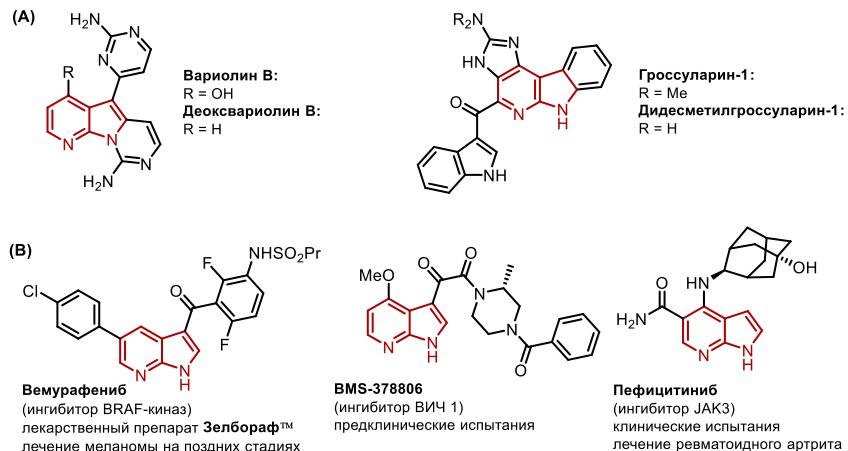


■ Примеры биологически активных спиро[оксиндол-3,3'-пирролидинов]

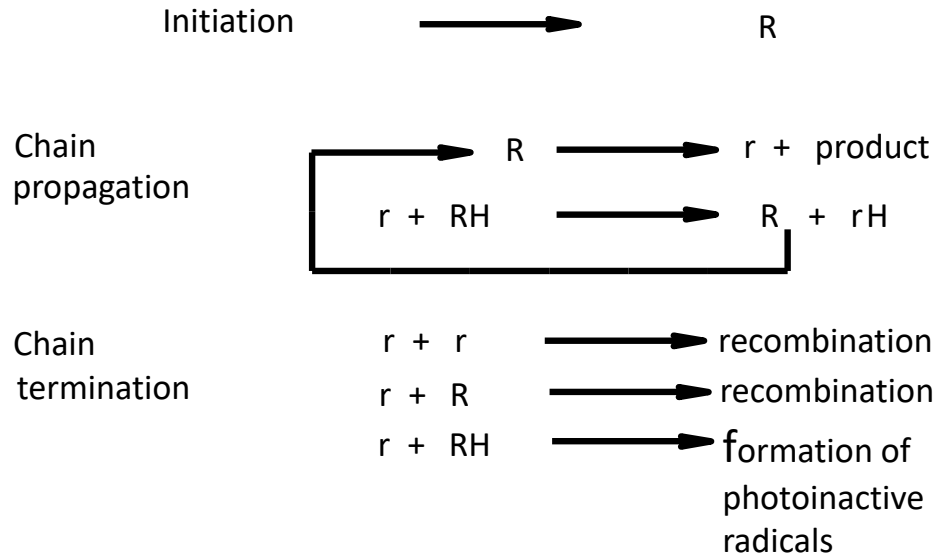


■ Примеры биологически активных 7-азаиндолов:

(А) природных и (В) синтетических

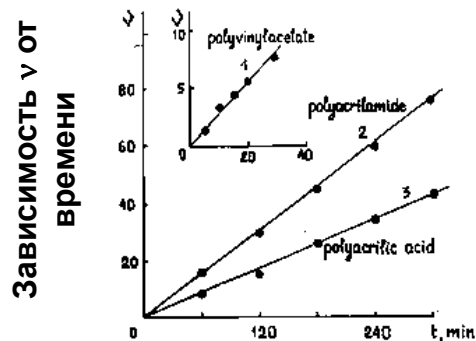


Фоторадикальные цепные реакции

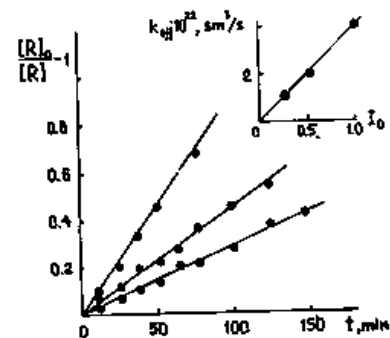


Фоторадикальные цепные реакции – новый тип неразветвленных цепных реакций, вызывающих миграцию свободной валентности и химические реакции в твердой фазе

Длина цепи фоторадикальных цепных реакций



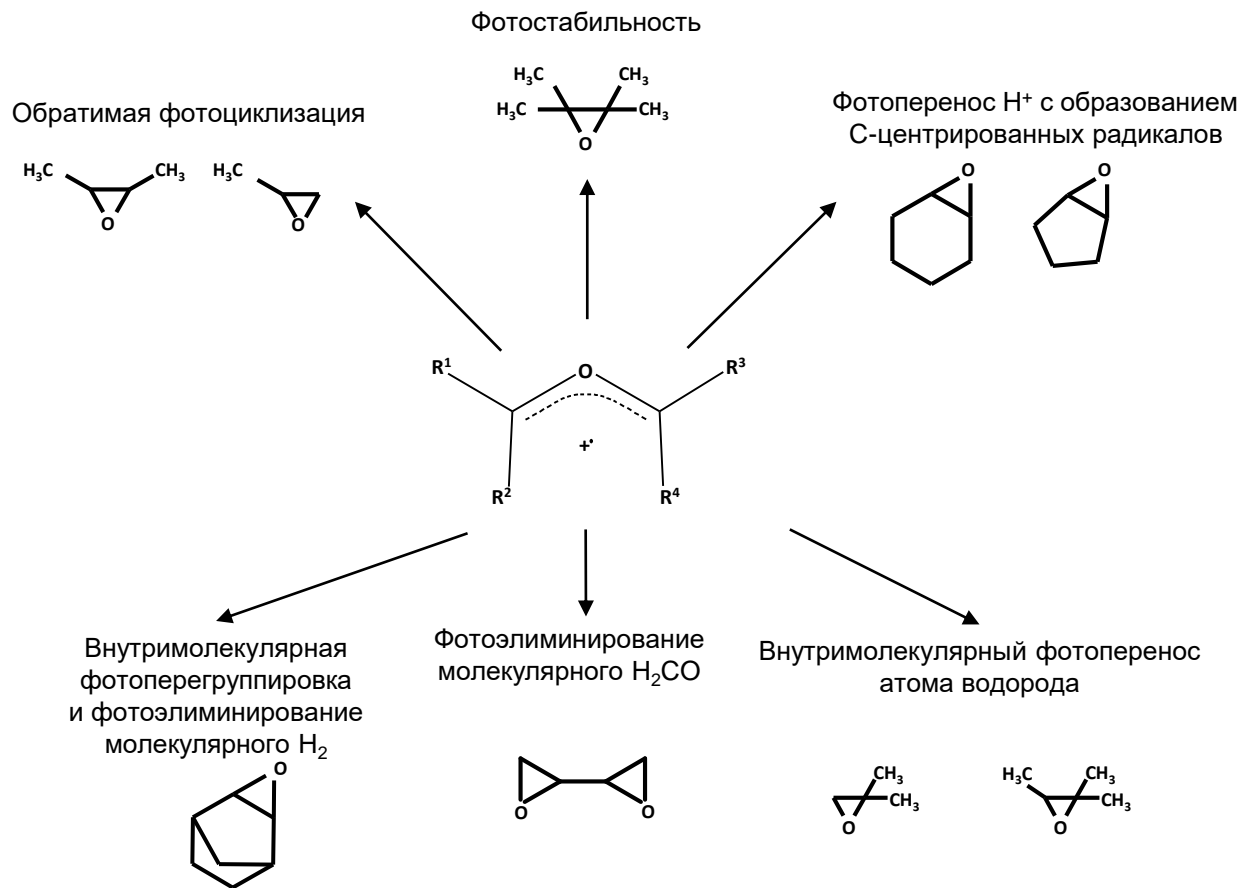
Кинетика рекомбинации радикалов в фоторадикальной цепной реакции



Матрица	T, K	R	r	n
Этанол	77	$\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{NOH}$	$\cdot\text{OH}$	30
Ацетальдегид	77	$\cdot\text{CH}_2\text{CHO}, \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{O}$	H, $\cdot\text{CH}_3$	30
Полиакриламид	77	$\sim\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{CONH}_2)\text{CH}_2\sim$	$\cdot\text{NH}_2$	80
Полиакриловая кислота	77	$\sim\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{COOH})\text{CH}_2\sim$	$\cdot\text{OH}$	50
Полистирол	77-298	$\text{RO}_2\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$10^3\text{-}10^4$ *

* - A.I. Mikhailov et al., 1980—1993

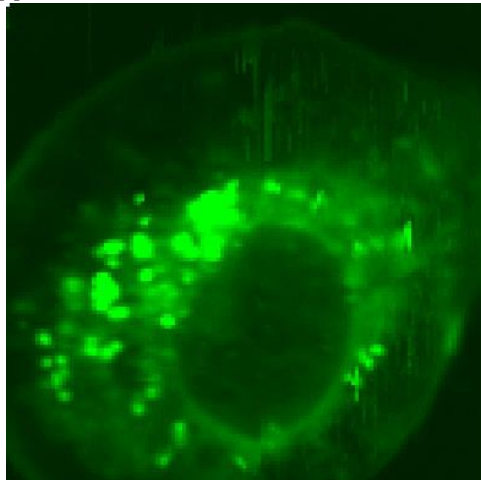
Влияние структуры на направление фотохимических реакций катион-радикалов оксиранов



Биофотоника, приложения в биомедицинских технологиях

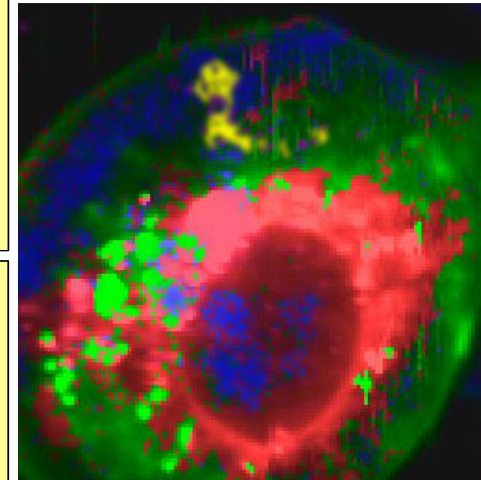
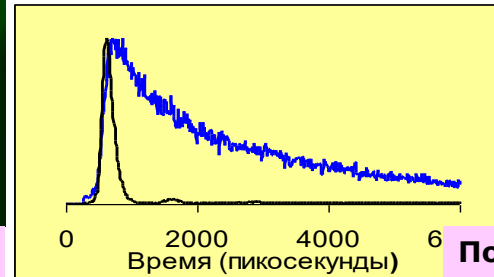
Исследование физико-химической структуры мембран живой клетки.

Распределение интенсивности флуоресценции зонда ДМХ-4 в единичной клетке Hella



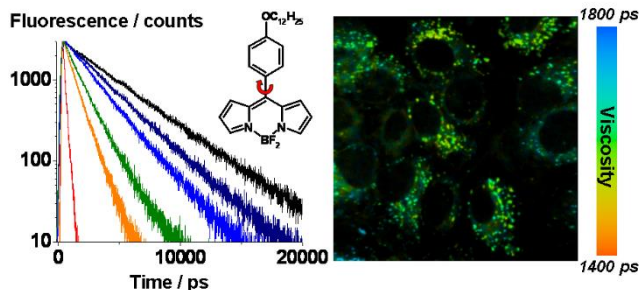
В каждом участке живой клетки измеряется спектр и затухание флуоресценции зонда, связанного с внутриклеточными мембранами.

Мембраны с различными типами структуры в единичной клетке Hella

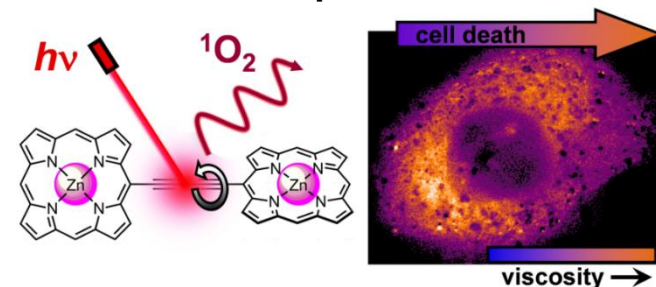


По параметрам спектра флуоресценции и времени релаксации определяется структура мембран внутриклеточных органелл (различные типы структур имеют различный цвет).

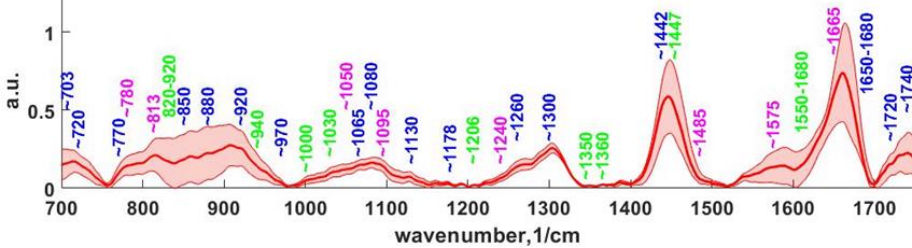
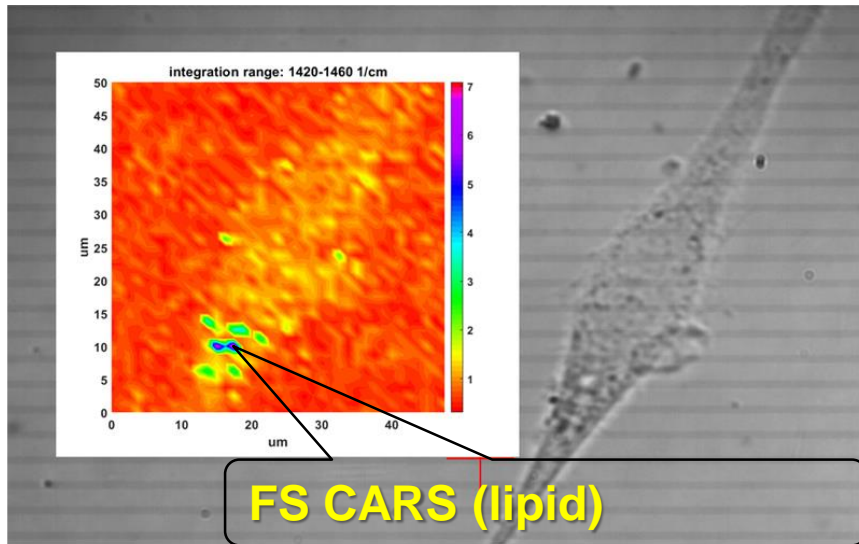
В клетке



в клетке при ее гибели

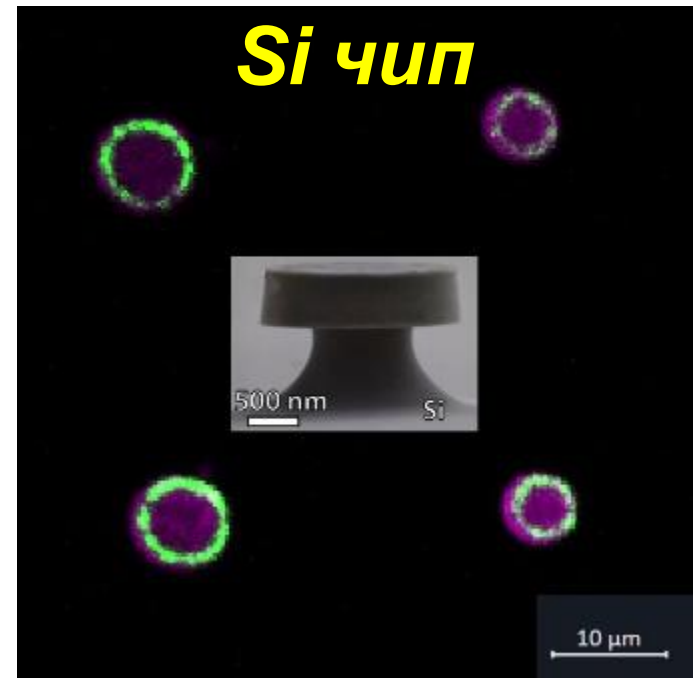
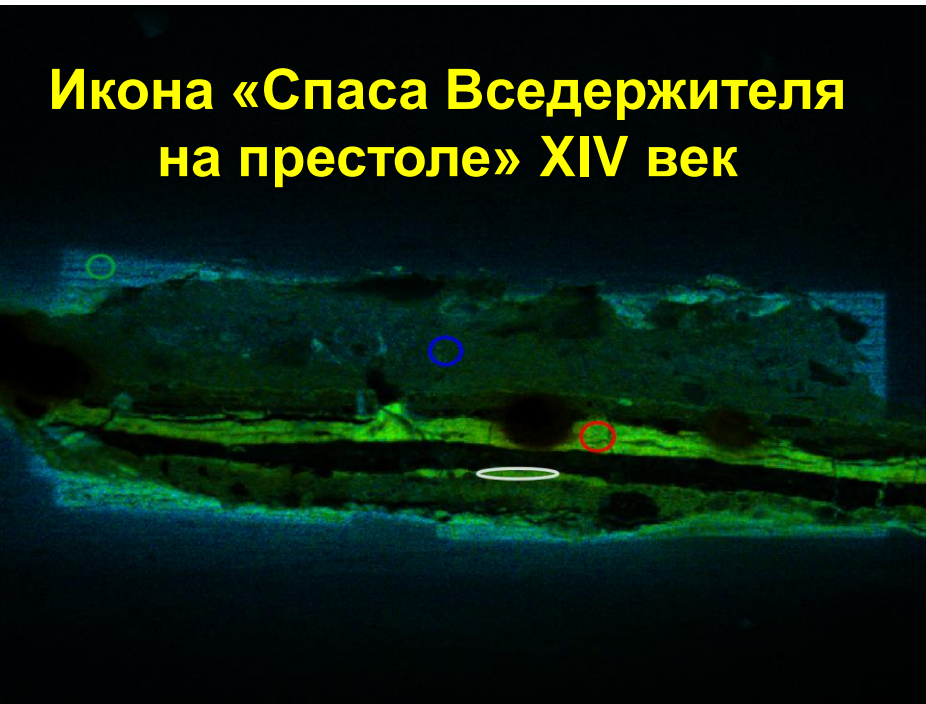


Фемтосекундная спектроскопия микроскопия: 2D, 3D малоинвазивный биоимиджинг клеток, тканей



**Фемтосекундная спектроскопия микроскопия:
2D, 3D неразрушающее спектрально-химическое
картирование сложных объектов**

**Икона «Спаса Вседержителя
на престоле» XIV век**

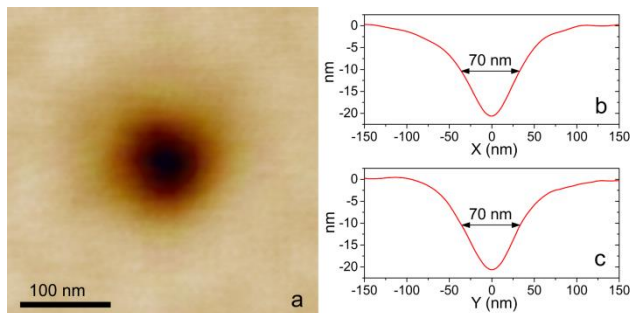


МОСКВА, РИА Новости.

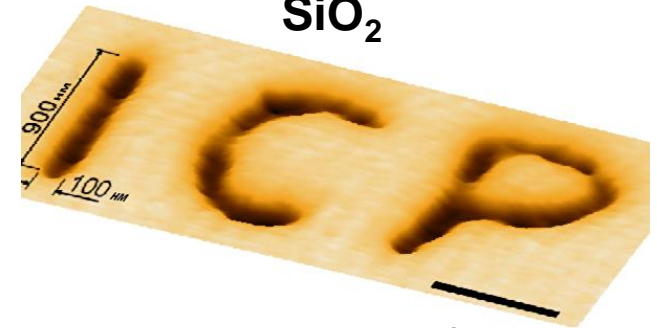
Ученые в РФ создали механизм недорогой и сверхточной наногравировки

Российские ученые из МФТИ, ФИЦ химическая физика им. Семенова РАН, МГУ (**кафедра химической кинетики**) и ИПХФ РАН создали механизм лазерного нанесения структур на стекло с разрешением в 1000 раз меньше ширины человеческого волоса. Фокусировка лазера производилась с помощью маленьких стеклянных сфер, играющих роль линз. Предложенный метод позволит достаточно быстро и дешево создавать сенсоры и микросхемы наномасштабов при том, что дает возможность наносить заданные с компьютера рисунки на поверхности стекла с приемлемым разрешением (менее 100 нм).

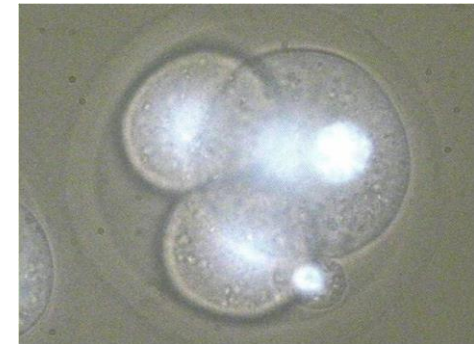
Предел Аббе $\lambda/2 \approx 390 \text{ нм}$



Наноструктурирование в ближнем поле микрошариков SiO_2

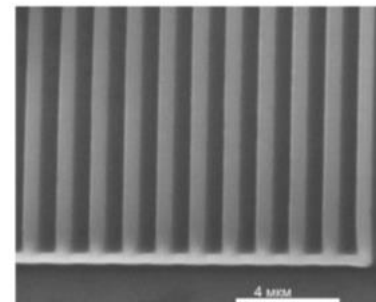


Нанохирургия эмбрионов

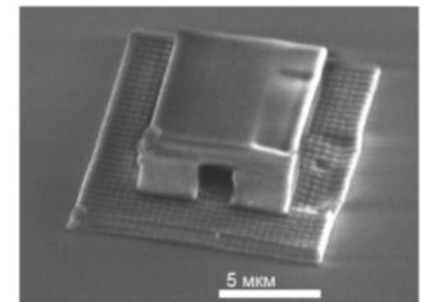


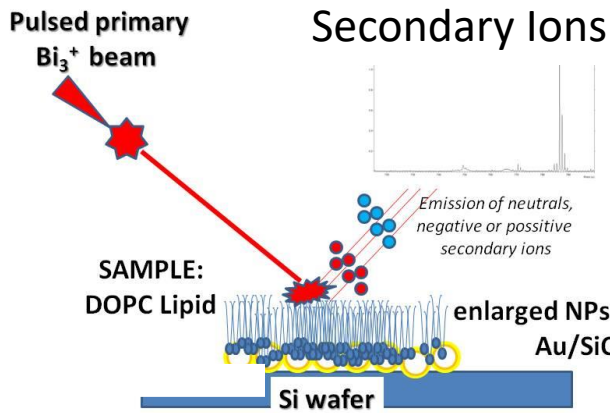
нелинейно-оптическая полимеризация

Пример созданной двумерной структуры



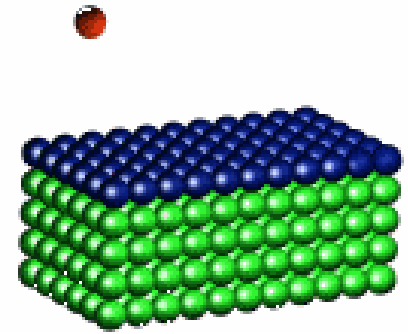
Пример трёхмерной структуры





SIMS-ToF

Вторичная ионная масс-спектрометрия



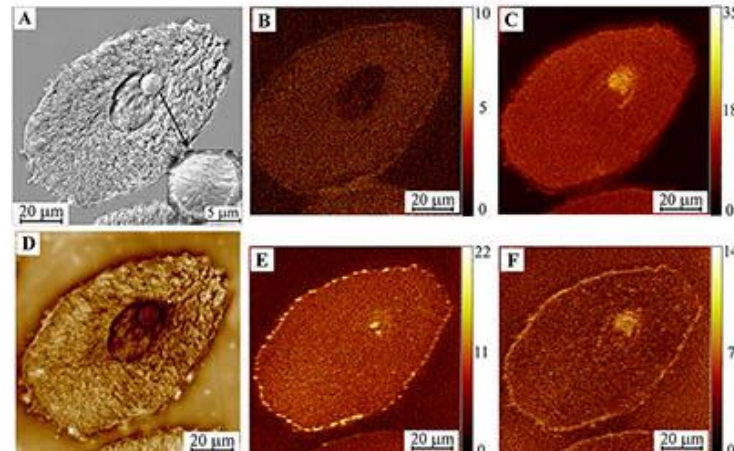
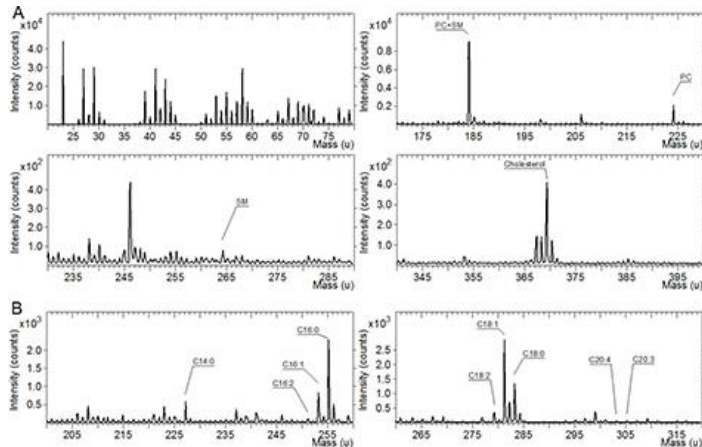
Информация: одновременный анализ всех элементов и изотопов, химическая информация о распределении молекул и ионных кластеров

Пределы обнаружения: ppb от монослая для каждого из элементов, sub-fmol для молекул

Пространственное разрешение: Поверхностное разрешение ($< 60 \text{ nm}$), высокое разрешение в глубину ($< 1 \text{ nm}$)



Изображение ооцита млекопитающих в виде распределения характерных ионов



**Ломоносовская премия МГУ учреждена
Постановлением Совета Народных Комиссаров СССР
№635 от 29 мая 1944 г.**



**В.В.Смирнов (посмертно), 2009, за цикл работ
«Эффекты синергизма в промышленных
процессах гидрирования и
гидродехлорирования».**

**Лаборатория молекулярно-организованных
каталитических систем**

Какие каталитические реакции мы изучаем

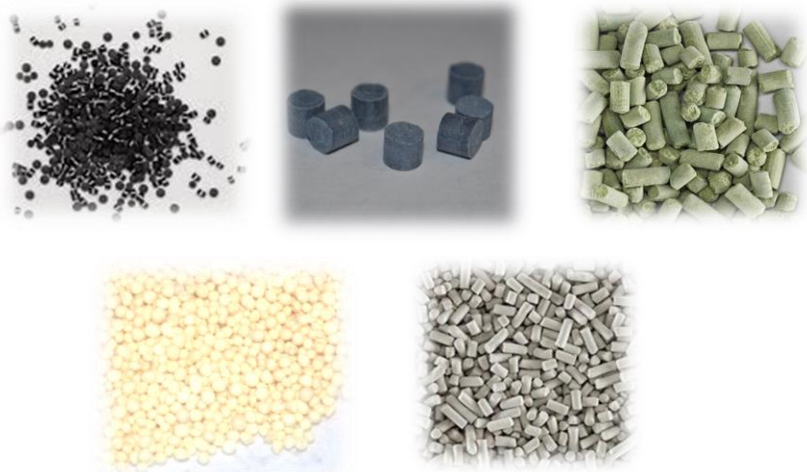
- Окисление CO
- - Каталитические превращения продуктов биоконверсии растительного сырья
- Окисление серо- и азотсодержащих органических производных




Зачем это нужно?

- Дожиг автомобильных выхлопных газов
- Получение чистого водорода для топливных элементов
- Разработка "зеленых" технологий получения компонентов моторных топлив и ценных синтетических углеводородов
- Очистка углеводородного сырья от примесей серы и азота

Разработка эффективных катализаторов конверсии оксигенатов

Катализаторы



-  Селективность 95-98%
-  Высокая стабильность
-  Простой синтез



0.06%Pd-0.1%Au/MFI



0.2%Au-0.1%Ni/ZrO₂



0.1%Pd-0.1%Cu/Al₂O₃

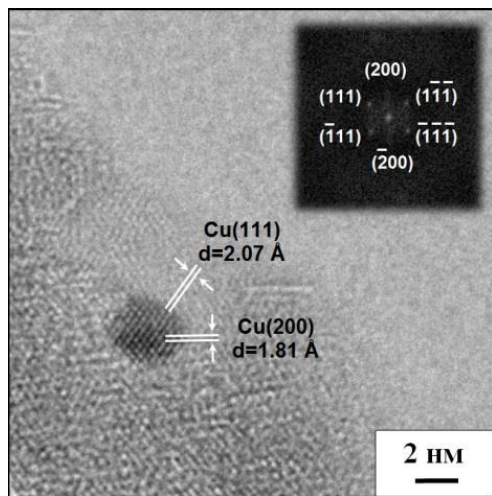


4%Cu/Al₂O₃



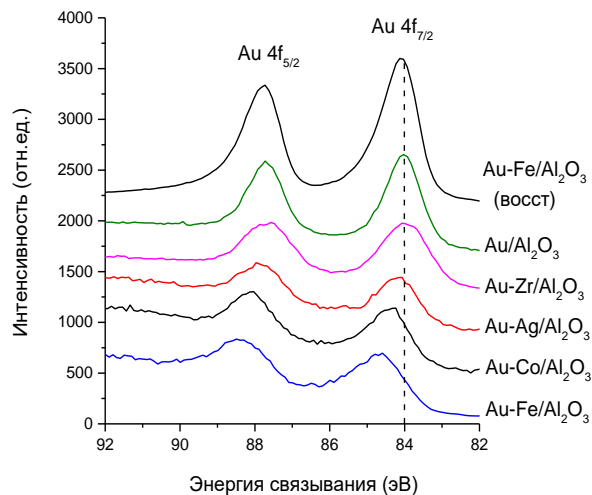
0.2%Pt-0.1%Cu/Al₂O₃

Идентификация структуры катализаторов

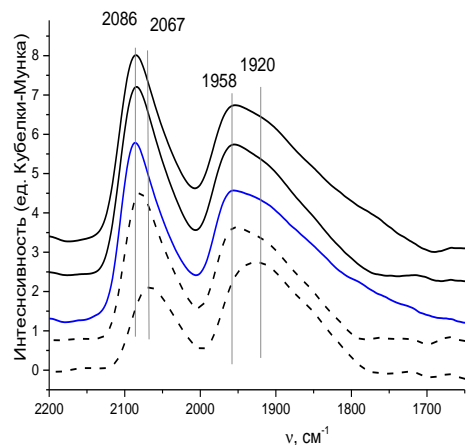
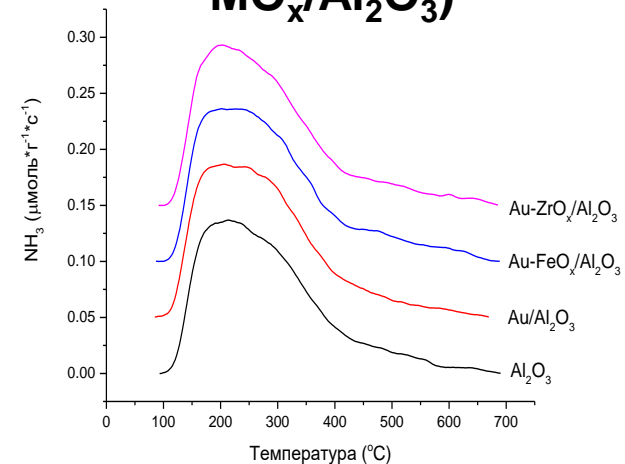


ПЭМ-ВР (Cu/Al₂O₃)

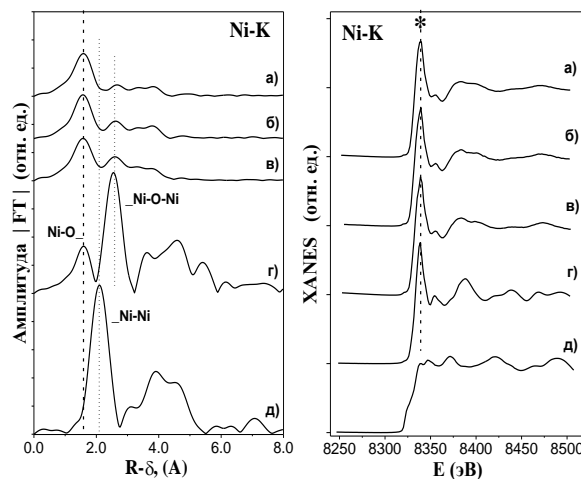
РФЭС (Au-MO_x/Al₂O₃)



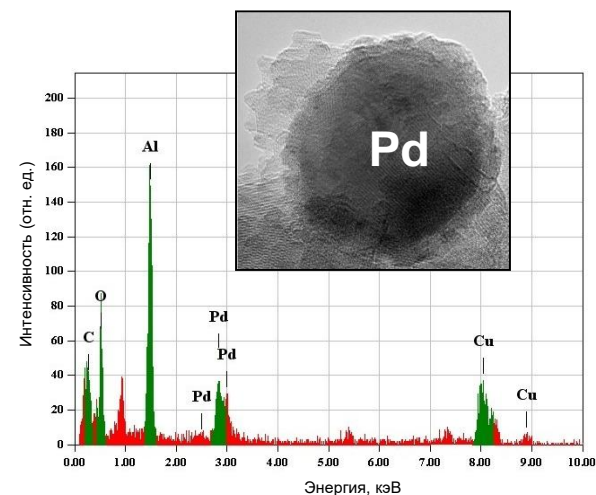
ТПД-NH₃ (Au-MO_x/Al₂O₃)



ИКС – ДО (Pd/Al₂O₃)



XAS (Ni/Al₂O₃)



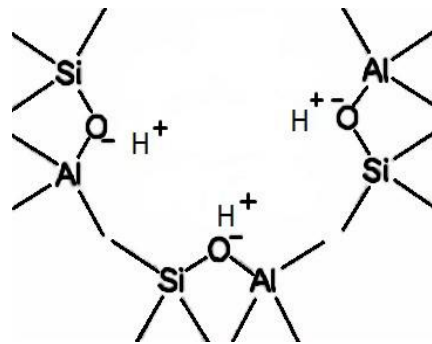
ПЭМ-ЭДА (Pd/Al₂O₃)

Цеолиты как матрица для формирования активных центров

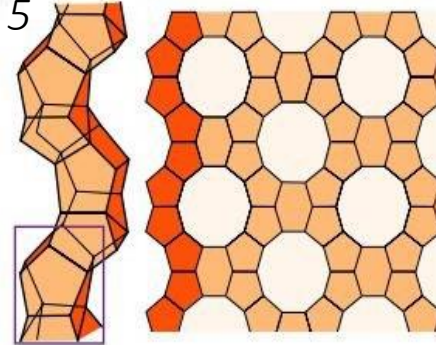
Цеолиты – каркасные

алюмосиликаты с высокой пористостью

- Система пор и каналов 3 -15 Å
- Отрицательный заряд $[AlO_4]^-$ компенсируется противоионами (H^+ , NH_4^+ , катионы металлов)



Структура цеолита ZSM-

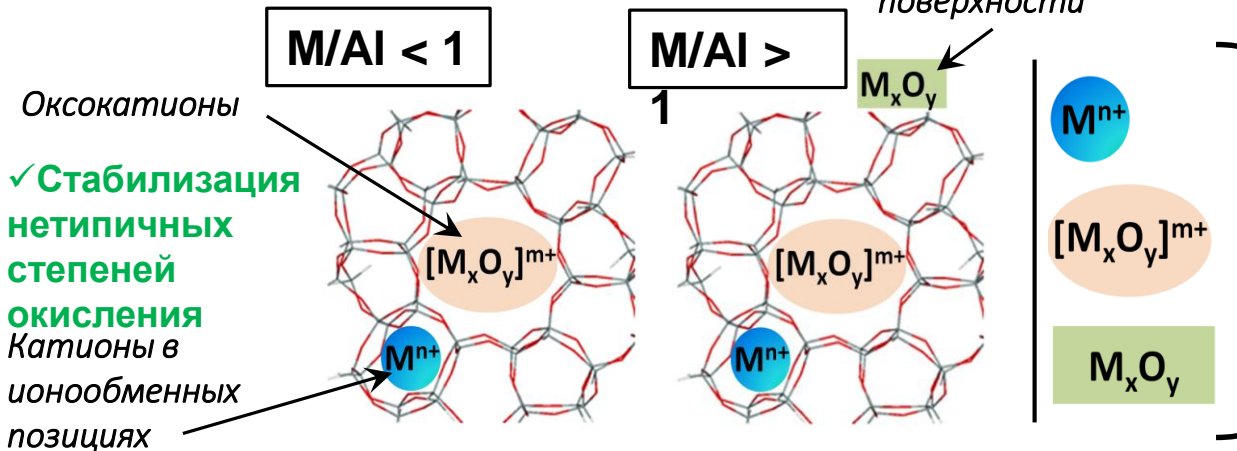


Силикатный модуль – отношение Si/Al в составе цеолита



Состояния металла в цеолите:

Оксидные частицы на поверхности



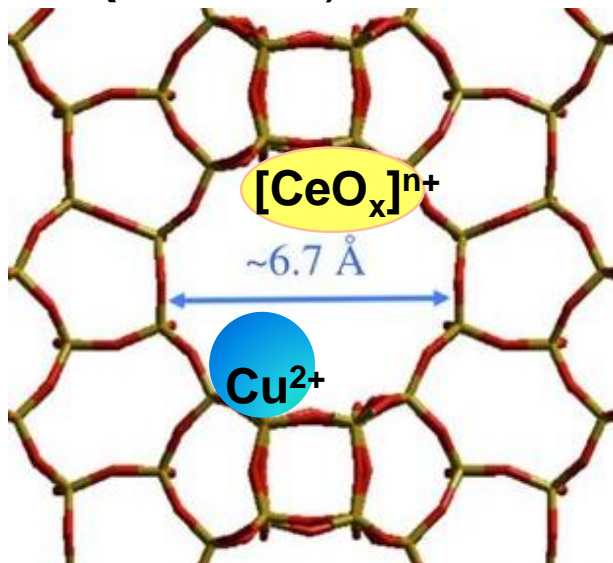
Соотношение зависит от:

- Структуры цеолита
- Силикатного модуля
- Природы металла
- Способа введения

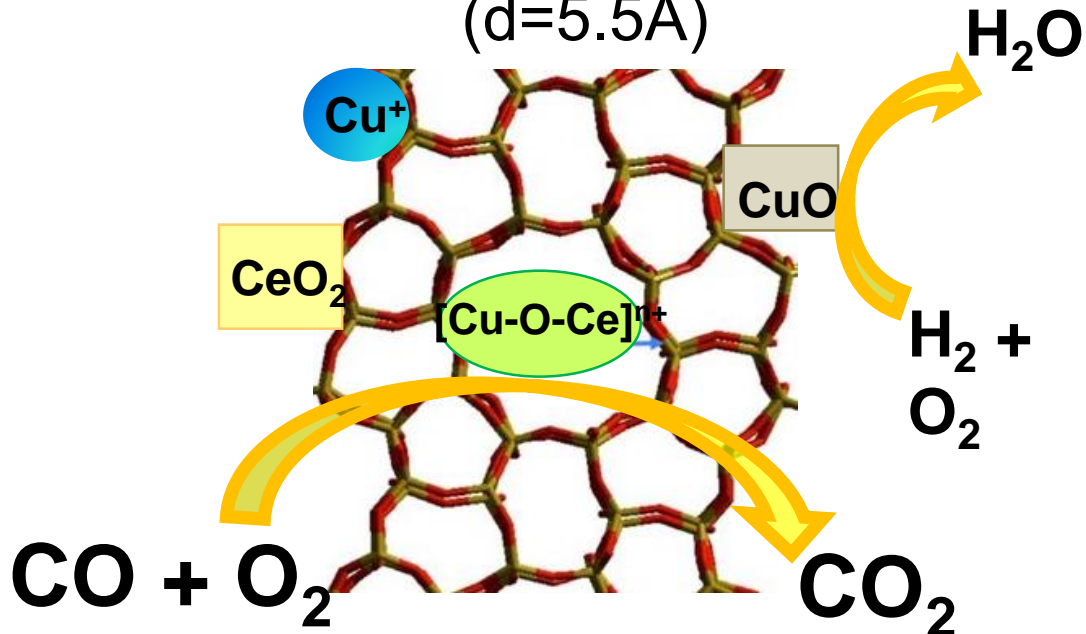
CuCe – модифицированные цеолиты в катализе CO-PROX

BEA
($d=6.7\text{\AA}$)

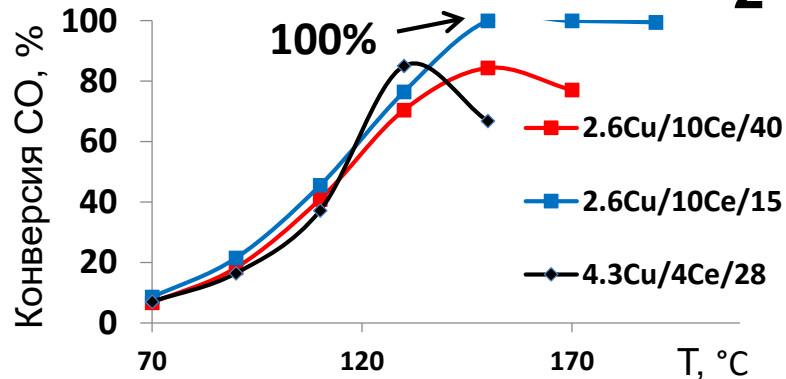
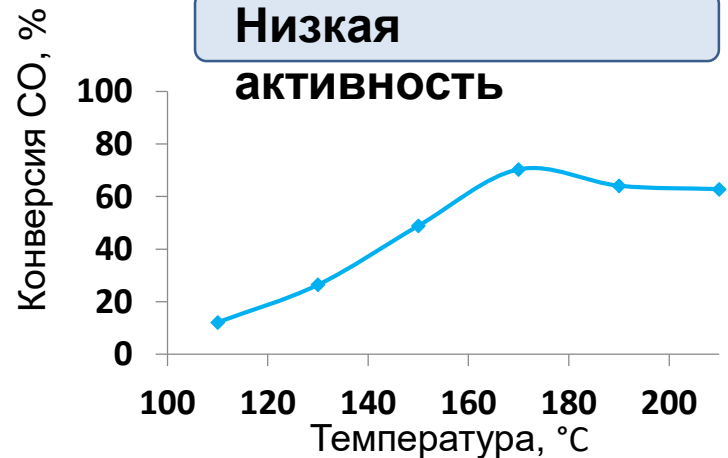
Активные центры



ZSM-5
($d=5.5\text{\AA}$)

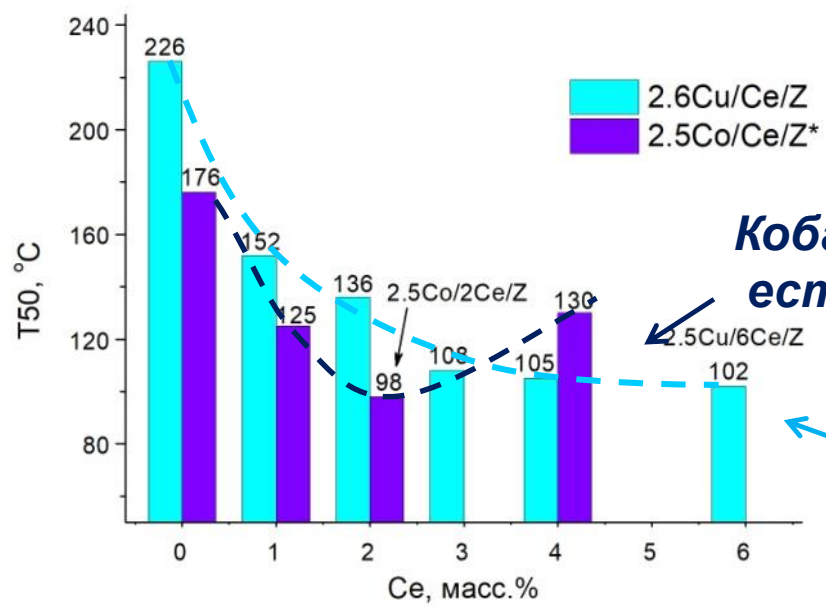


Низкая
активность



Различие механизма окисления СО в зависимости от природы металла

Температура
50%
конверсии
СО, °С (чем
ниже – тем
активнее)

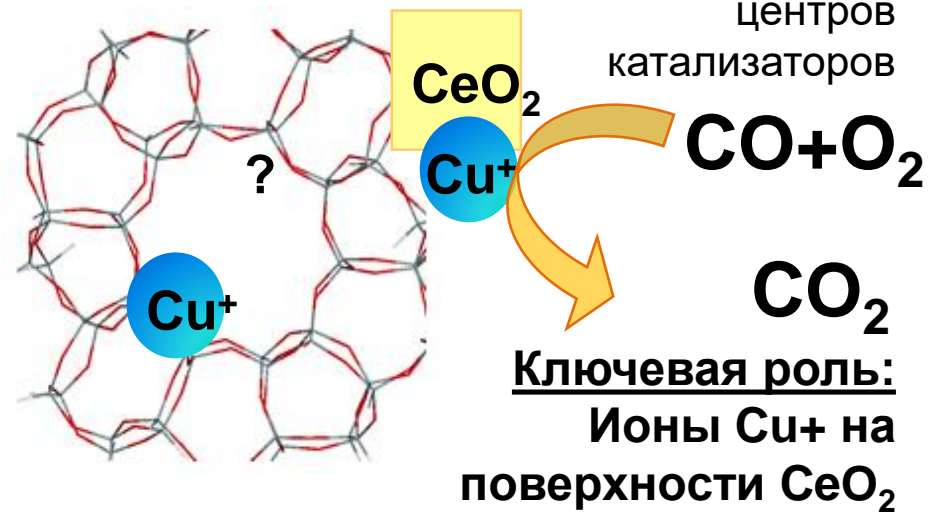
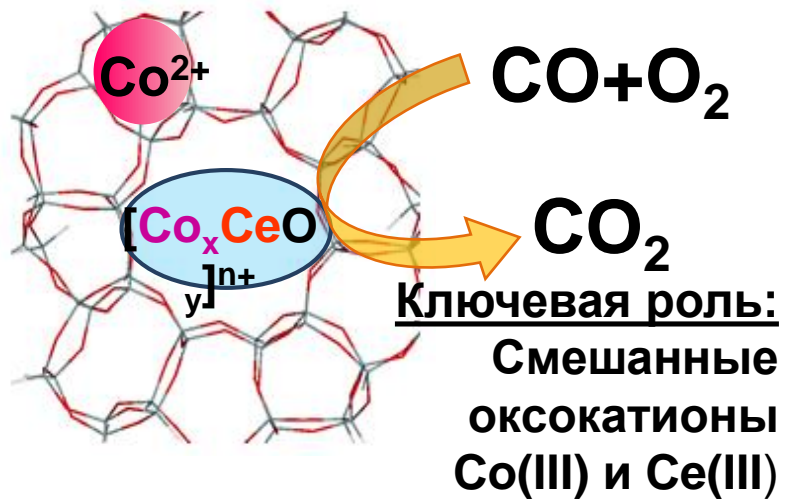


Каталитические системы:
•Медь-церий-цеолит
•Кобальт-церий-цеолит

Кобальт-церий:
есть оптимум

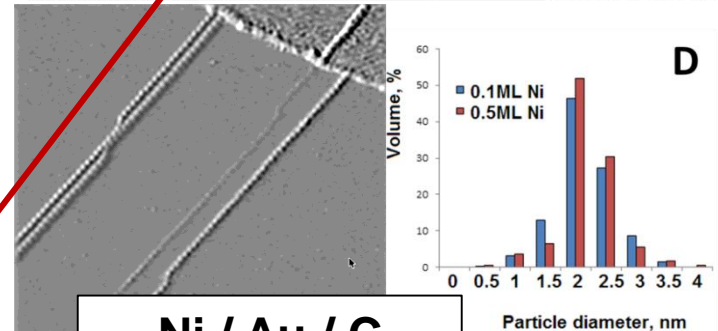
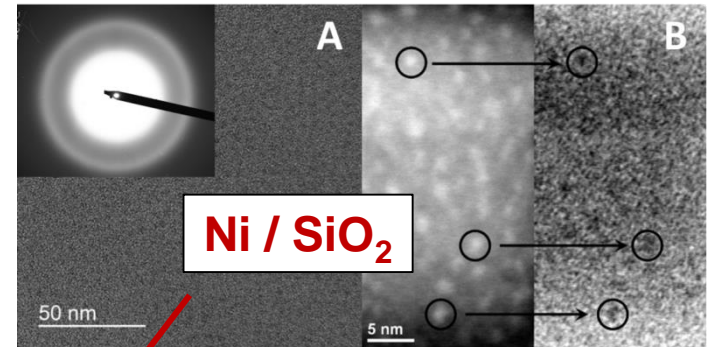
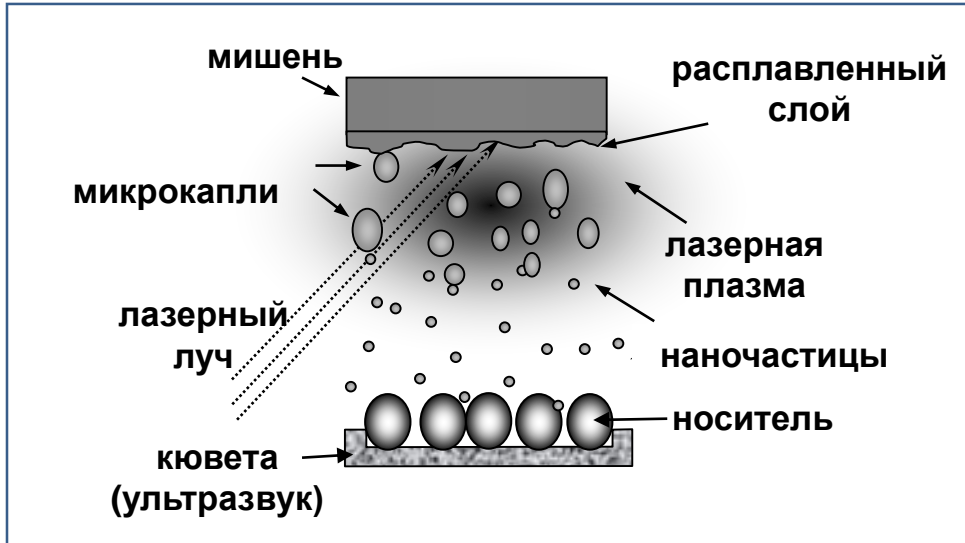
Медь-церий: монотонный
рост активности

Состав катализатора (содержание
церия, масс. %)



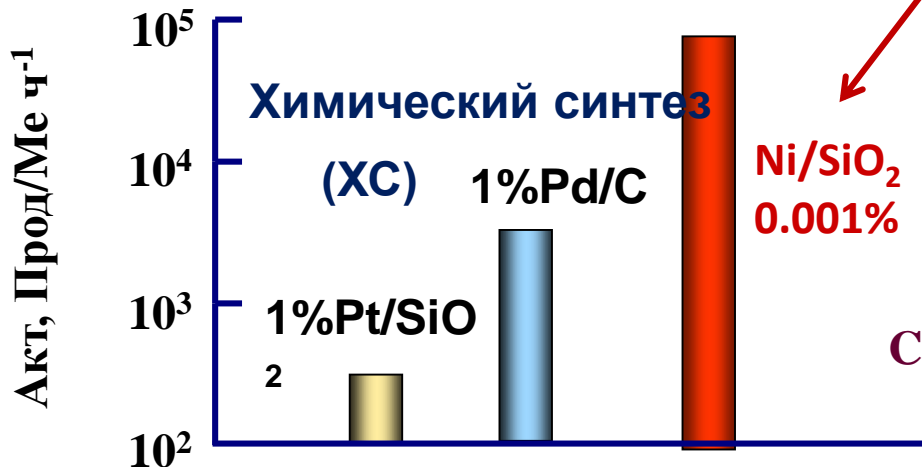
Причина разной
закономерности –
различия в
природе активных
центров
катализаторов

Лазерное электродиспергирование - одностадийный, «зеленый» и контролируемый метод синтеза катализаторов высокой чистоты (совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН)



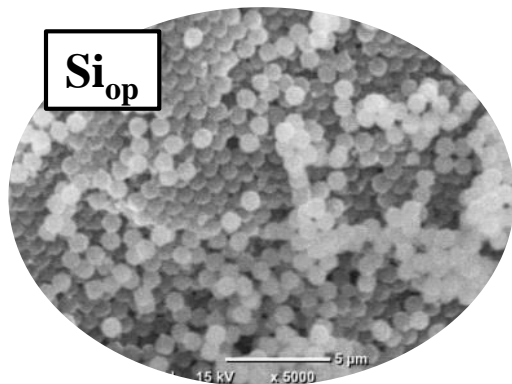
Ni / Au / C
не активен

ПЭМ
изображения

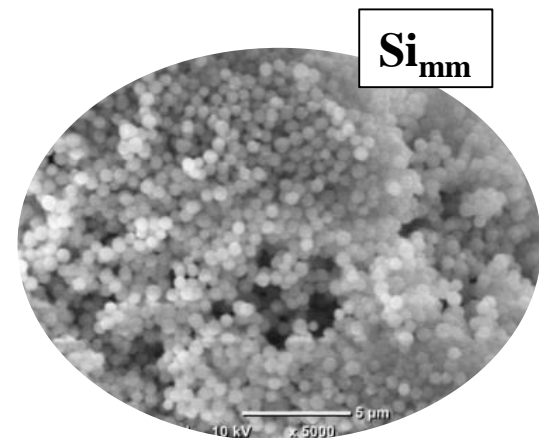
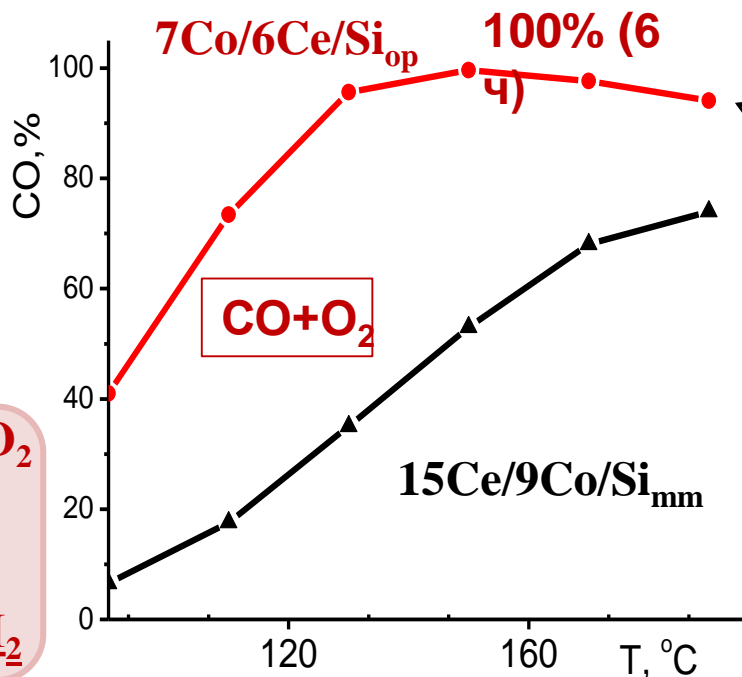


Гидрирование олефинов, комнатная температура
 $C_7H_{15}CH=CH_2 + H_2 \rightarrow C_7H_{15}CH_2CH_3$
 Ni катализаторы (ХС) не активны

Аморфные нанокремнеземы в синтезе Co/Ce катализаторов селективного окисления CO в присутствии H₂



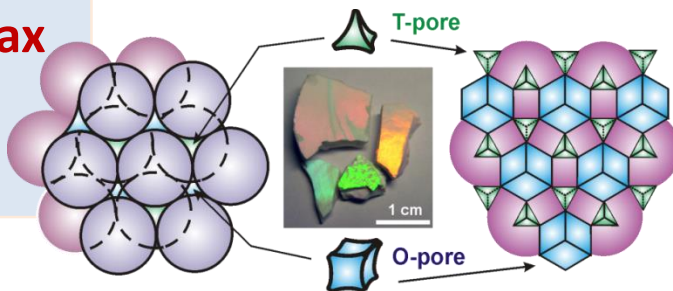
Непористые частицы SiO₂
(синтетический опал)
800 нм, 10 м²/г
Эффективная очистка H₂



Микро-мезопористый SiO₂
500 нм, 1600 м²/г
Низкая активность

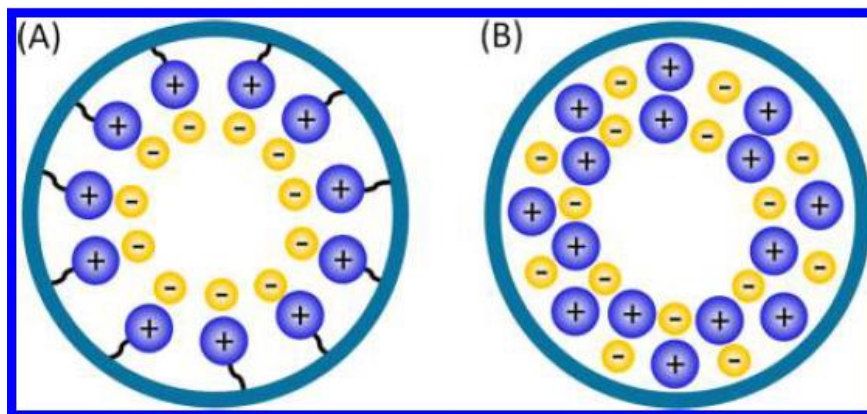
**Активная фаза
формируется в порах
и на поверхности
опала!**

Структура опала

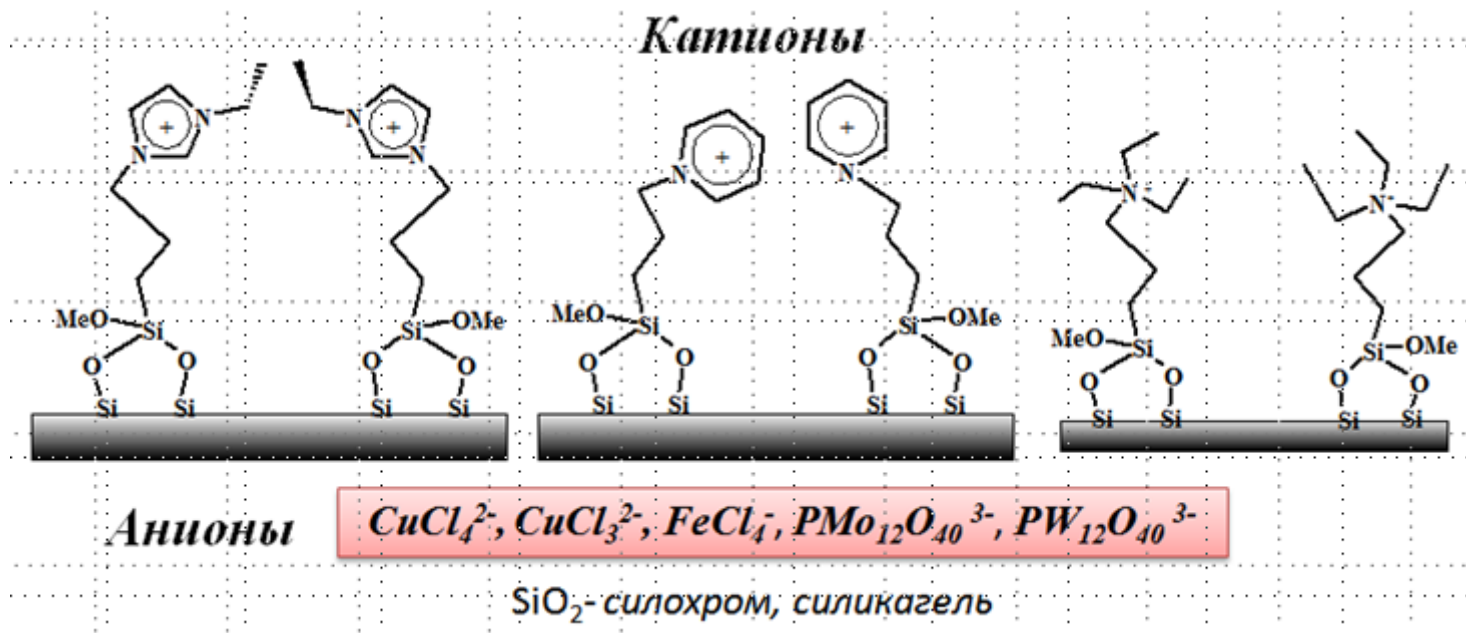


*совместно с ФТИ
им. А.Ф. Иоффе РАН*

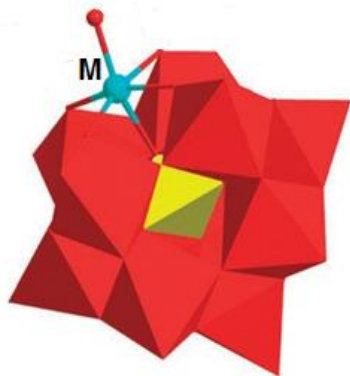
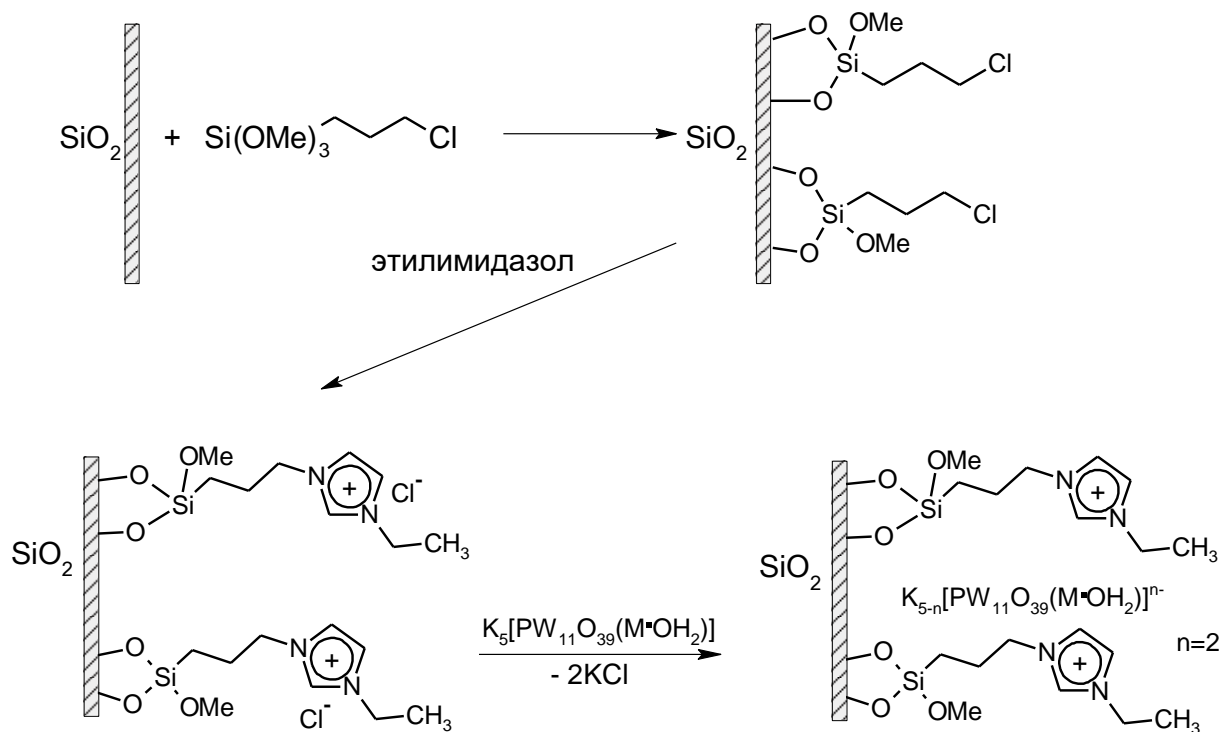
Катализаторы на основе солей и комплексов металлов, закрепленных на поверхности



А - ковалентное связывание В – адсорбция



Получение катализаторов десульфуризации и деазотирования на основе смешанных оксометаллатов этилимидазолия, ковалентно пришитого к SiO_2



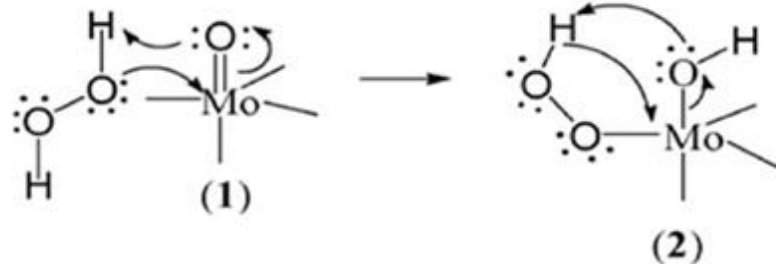
Так выглядит анион $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{M}\cdot\text{OH}_2)]^{n-}$, где $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$

Структура подтверждена физико-химическими методами: ИК- и рентгенофотозлектронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа

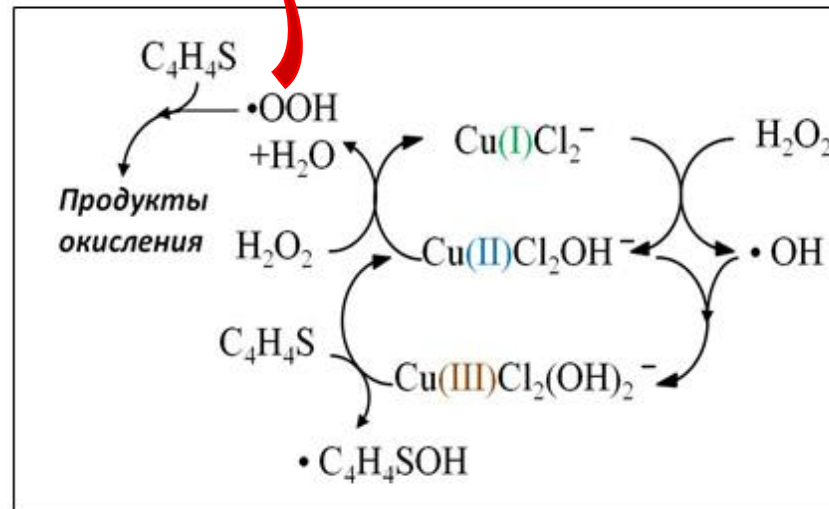
Различие в механизмах пероксидного окисления тиафена в присутствии катализаторов различной природы

Реакция нуклеофильного замещения по атому S
Дибензотиофен окисляется быстрее тиафена

Электронная плотность на атоме S:
Т (5,696) < ДБТ (5,758)



Радикальная реакция атака на атом С
ДБТ окисляется очень медленно



Различие в механизмах проверяют с помощью радикальных ингибиторов



Апробация

Компания (очищаемое сырье)	Сероводород, г/м ³		Меркаптаны, г/м ³	
	до очистки	после	до очистки	после
«Башнефть» (ПНГ)	35,06	0,04	14,85	0,06
«Татнефть» (бензин)	0,078	0	0,045	0
«Роснефть» (нефть)	0,2	0	0,03	0
«РИТЭК» (ПНГ)	1,1	0	-	-
«Газпром» (ПНГ)	27,15	< 0,03	3	< 0,04



Установка для очистки газа от сероводорода и меркаптанов в 20-ти футовом контейнере (заказ АО«Зарубежнефть») и на месторождении



**The only place where
SUCCESS
comes before WORK is in
a dictionary**





КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

К.123-134,П-39

<https://istina.msu.ru/organizations/department/277401/>