

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

по результатам подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

Тема: Сорбция оксоионов $U(VI)$, $Re(VII)$, $Tc(VII)$ на микробных биополимерах и строение их комплексов с азотистыми основаниями

ФИО: Ильин Виктор Андреевич

Направление подготовки: *04.06.01 Химические науки*

Профиль (направленность): *02.00.04 Физическая химия*

Аспирант _____ /Ильин В.А. /
подпись

Научный руководитель _____ /Алиханян А.С. /
подпись

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой _____ /Терехова А.Н. /
подпись

Москва
2018 г.

Введение

По всему миру окружающая среда загрязнена химическими веществами разнообразной природы. Сложно назвать отрасль промышленности или хозяйства, которая не была бы связана с химическими процессами. Главными экологическими проблемами, которые по сей день находятся под пристальным вниманием исследователей, являются загрязнение воздуха, воды и почвы. Поскольку каждый человек ежедневно использует воду, поставляемую из питьевых водозаборов, ее чистота крайне важна. С конца 70-ых годов прошлого века во многих странах мира начала активно развиваться тематика биогеохимических исследований. До того времени в основе разрабатываемых технологий очистки сточных вод предприятий, а также грунтовых и поверхностных вод лежали физико-химические процессы (ультрафильтрация, хемосорбция, мембранная фильтрация, осмос, коагуляция, флотация и др.). Эти процессы активно применяются и совершенствуются, однако область биогеохимии представляется очень перспективной.

Рассматривая процессы миграции тяжелых металлов, токсичных органических веществ, радионуклидов с течением подземных вод и занимаясь прогнозированием поведения данных загрязнителей в геологических формациях, исследователи и инженеры главным образом уделяют внимание геохимическим факторам. Разнообразие пород и минералов, склонность определенных соединений образовывать коллоидную фазу, различие физико-химических параметров у почв различных типов предоставляет обширное поле для исследований. Однако известно, что микроорганизмы, которые обитают практически во всех экосистемах нашей планеты, включая даже самые экстремальные, обладают рядом универсальных возможностей.

Представители микробиоты способны использовать в процессах своего метаболизма огромное количество химических соединений, поскольку обладают способностью быстро адаптироваться к меняющимся условиям среды на генном уровне. Кроме того, они обитают в средах с различным содержанием растворенного кислорода (грубо можно выделить аэробные, микроаэрофильные и анаэробные организмы). Микроорганизмы, распространенные в анаэробных

условиях (сюда относятся подземные воды до глубины 15-20 метров), могут использовать ионы металлов в высшей валентности для получения энергии в процессах метаболизма. Данные процессы называют анаэробным дыханием.

Суть дыхания микроорганизмов заключается в переносе электронов с донора на акцептор по дыхательной цепи, также ее называют электрон транспортной цепью. Она представляет собой систему трансмембранных белков и белков-переносчиков, которая расположена в плазматической мембране у прокариотических микроорганизмов либо в мембране митохондрий у эукариотических. Аэробные микроорганизмы используют в качестве донора электронов растворенный кислород O_2 . Анаэробные микроорганизмы, обитая в условиях без доступа кислорода, приспособились использовать для этой цели нитрат-ионы, сульфат-ионы, нитрит-ионы, хромат-ионы, арсенат-ионы, пертехнетат-ионы, ванадат-ионы и многие другие. В результате работы цепи переноса электронов при использовании металла в высшей валентности образуется его восстановленная форма.

Помимо этого, металлы и радионуклиды, загрязняющие грунтовые воды, взаимодействуют с микробиотой по нескольким различным механизмам. Наиболее изученным является биоминерализация – процессы образования неорганической твердой фазы в результате биохимических процессов. В природе микробы постоянно взаимодействуют с минералами и породами. Они способны растворять их, выделяя органические кислоты и биоПАВ, изменять их структуру и формировать новые. Благодаря работам в данной сфере удается выяснить, что бактерии играют важнейшую роль в формировании минералов, горных пород и концентрировании руд в месторождениях.¹

Актуальность исследования

В настоящей работе проведено изучение биосорбции пертехнетат-ионов, перренат-ионов и уранил-ионов на биополимерах, из которых составлена клеточная стенка грамм-отрицательных бактерий и цианобактерий. Строение клеточной

¹ Антошкина А. И. Бактериальное породообразование – реальность современных методов исследований/ А. И. Антошкина// Ученые записки Казанского университета. Естественные науки – 2011 – 153(4) – 114

стенки довольно сложное. Главным ее компонентом у грам-отрицательных бактерий является пептидогликан муреин – полимер, состоящий из остатков N-ацетилглюкозамина и N-ацетилмурамовой кислоты, которые соединены через короткие пептидные цепочки (из 10 аминокислот). Кроме того, клеточная стенка различных видов бактерий построена также из других гетерополимеров-липополисахаридов, липопротеинов, гликопротеинов, протеогликанов, фосфолипидов и классических биополимеров – белков, липидов и полисахаридов. Она представлена двумя частями – внешней и внутренней мембраной. Внутренняя состоит главным образом из муреина, она плотно прилегает к цитоплазматической мембране, в которую также заякорены гидрофобные части молекул липопротеинов. Между внутренней и внешней мембраной находится периплазматическое пространство. Внешняя мембрана состоит из липопротеинов, при этом их липофильная часть обращена внутрь клетки, а белковая часть наружу. Также о внешней мембране располагаются белки-порины, которые обеспечивают попадание воды и питательных веществ в клетку.² Подобное строение обеспечивает клетке защиту от механических повреждений. Нужно отметить, что практически все эти полимеры обладают одинаковыми функциональными группами. Это амино-группы, карбоксильные и гидроксильные группы, фосфорильные, сульфгидрильные группы. Именно они участвуют в процессе биосорбции радионуклидов и металлов из водной среды.

Актуальность исследования заключается в том, что в классических работах по изучению поведения радионуклидов в природных водах и прогнозировании их миграции учитываются только геохимические факторы. При этом никогда не принимается во внимание биогеохимический фактор, хотя его роль, несомненно, очень важна.

Определение точного строения комплексов, которые образуются в результате биосорбции на функциональных группах, является сложной задачей. Для упрощения задачи и построения более удобной модели также были изучены взаимодействия пертехнетатов и перренатов с простыми соединениями, которые

² Шлегель Г. Общая микробиология/ Г. Шлегель// Мир, Москва 1987, 567 с.

являются структурными звеньями биополимеров. Были выбраны аминокислоты, азотистые основания и олигосахариды.

В природе клетки бактерий не существуют поодиночке, а образуют особую биопленку- форму, которая располагается на поверхности породы и является неким каркасом. Ее можно описать как полисахаридный остов, в который погружены клетки и внеклеточные полимеры (экзополимеры), синтезируемые бактериями для формирования пленки, защиты от повреждений, адсорбции к поверхности и других функций. Одним из экзополимеров является внеклеточная ДНК.³ В результате ее разрушения образуются азотистые основания, которые способны вступать в реакцию с ионами радионуклидов и металлов.

Изучение химических реакций между солями технеция и рения с различными азотистыми основаниями позволит расширить знания о поведении этих металлов в биологических системах при различных физико-химических параметрах (рН среды, температура, концентрация реагентов), исследовать химические связи в образующихся комплексах, выявить особенности строения и др.

В качестве объекта исследования взаимодействия ионов радионуклидов с биополимерами микроорганизмов были выбраны грам-отрицательные бактерии и цианобактерии. Впервые из образцов пластовой воды, отобранных в районе законсервированного хранилища радиоактивных отходов, была выделена чистая культура грамм-отрицательной бактерии *Shewanella xiamenensis*. Этот вид способен использовать пертехнетат-ионы к процессам анаэробного дыхания, биомасса этих бактерий хорошо сорбирует пертехнетат-ионы. Бактерии вида *Pseudomonas putida* были выделены из пластовой воды вокруг хранилища радиоактивных отходов в Красноярском крае. Они активны по отношению к пертехнетат-анионам, а также уранил-ионам и некоторым другим металлам. Цианобактерии *Spirulina platensis* обитают повсеместно в природных соленых водоемах. Этот вид бактерий известен тем, что содержит много белка в биомассе. Углеводы в составе клеточной стенке данного вида относятся к аminosахарам. Биомасса цианобактерий *Spirulina*

³ **M. Okshevsky** The role of extracellular DNA in the establishment, maintenance and perpetuation of bacterial biofilms// M. Okshevsky, L. Meyer// Crit Rev Microbiol Early online – 2013 – 43(1) – 1

platensis хорошо сорбирует перренат-ионы, поскольку имеет большое количество заряженных аминогрупп.

Для изучения реакций перрената и пертехнетата с азотистыми основаниями были выбраны аденин и гуанин, а также аминокислота гистидин. В боковой цепи она содержит имидазольное кольцо. Все указанные гетероциклы содержат по несколько аминогрупп, которые способны выступать донорами водорода при образовании водородных связей.

Целью данной работы является изучение сорбции уранил-ионов, пертехнетат- и перренат-ионов на биополимерах, из которых состоит клеточная стенка грамм-отрицательных бактерий и цианобактерий. В природных условиях эти взаимодействия позволяют микроорганизмам выступать своеобразным барьером на пути распространения загрязняющих радионуклидов с грунтовыми водами. С целью построения более простой модели были изучены реакции перрената и пертехнетата с азотистыми основаниями и аминокислотой гистидином, получены монокристаллы этих соединений и определены кристаллические структуры.

Задачи настоящей работы:

Изучение сорбции пертехнетат-, перренат- и уранил-ионов на биополимерах грамм-отрицательных бактерий и цианобактерий;

Установление функциональных групп в биополимерах, с которыми происходит связывание ионов;

Получение новых соединений рения (VII) и технеция (VII) с азотистыми основаниями и гистидином;

Определение кристаллических структур полученных соединений, изучение особенностей их строения.

Научная новизна и практическая значимость исследования

Получены фундаментальные данные о сорбции оксоионов урана (UO_2^{2+}) технеция (TcO_4^-) и рения (ReO_4^-) на биополимерах клеточной стенки грамм-отрицательных бактерий видов *Shewanella xiamenensis*, *Pseudomonas putida*, а также цианобактерий *Spirulina platensis*. Впервые оценены поверхностные функциональные группы полимеров клеточной стенки изученных

микроорганизмов, которые участвуют в связывании оксоионов металлов. Показано, что биомассу исследованных в работе грам-отрицательных бактерий и цианобактерий можно использовать для доочистки подземных вод, загрязненных пертехнетатом, перренатом и уранилом.

Установлено, что бактерии вида *Shewanella xiamenensis* способны при анаэробных условиях среды использовать пертехнетат-ионы в качестве акцептора электронов для функционирования дыхательной цепи переноса электронов. Донором электронов при этом выступают ацетат-ионы. В результате такой разновидности анаэробного дыхания технеций (VII) восстанавливается на 90 % за 3 недели, с образованием нерастворимого осадка диоксида технеция (IV).

Сделан вывод о том, что в природных условиях изученные микроорганизмы способны играть роль некоего барьера при миграции радионуклидов, загрязняющих грунтовые воды. Взаимодействие при этом может идти по механизму анаэробного дыхания и по механизму биосорбции на полимерах клеточной стенки.

Впервые получены 4 новых соединения азотистых основания и аминокислоты гистидина с перренатом и пертехнетатом: диперренат гуаниния, перренат гистидиния, диперренат адениния и пертехнетат адениния. Определены кристаллические и молекулярные структуры полученных комплексов. Охарактеризованы водородные связи, стабилизирующие упаковку соединений в кристаллической решетке.

Положения, выносимые на защиту

1. Проведено исследование процессов биосорбции оксоионов U(VI), Re(VII), Tc(VII) на биополимерах грам-отрицательных бактерий и цианобактерий.
2. Установлено, что по отношению к пертехнетат-анионам лучшую сорбционную активность проявляет вид *Shewanella xiamenensis*.
3. Бактерии *Pseudomonas putida* демонстрируют хорошие сорбционные свойства по отношению к уранил-ионам.
4. Определены функциональные группы биополимеров, сорбирующие указанные оксоионы.

5. Получены четыре новых соединения перрената и пертехнетата с азотистыми основаниями.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: V конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2015 г., VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2016 г., III Международной научной конференции молодых ученых ГЕОЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ: ОТ НАУКИ К ПРАКТИКЕ, г. Белгород, 2015 г., VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» г. Железногорск Красноярского края, 2015 г., Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015), Budva, Montenegro, Научно-практической конференции «Рений, молибден, вольфрам-2016. Научные исследования, технологические разработки, практическое применение», Москва.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 4 статьях и 9 тезисах на вышеуказанных конференциях.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения и критического обзора литературных данных, а также списка использованной литературы. Объем работы составляет 62 страницы и включает 8 рисунков.

Содержание работы

1. Обзор литературы.

Данная часть содержит критический обзор и анализ литературных данных о механизмах взаимодействия микроорганизмов с ионами радионуклидов и тяжелых металлов. Освещено строение клеточной стенки бактерий, обобщены данные по видам микроорганизмов, которые обладают способностью восстанавливать технеций (VII) и уран (VI). Обращено внимание на тот факт, что в литературе практически отсутствуют данные о восстановлении и биосорбции рения (VII).⁴

⁴ Ghazvini P. T. M. Screening of bacterial cells for biosorption of oxyanions: application of micro-PIXE for measurement of biosorption/ P. T. M. Ghazvini, S. G. Mashkani// Hydrometallurgy – 2009 – 96 – 246

Поскольку пертехнетат-ион и перренат-ион имеют форму тетраэдра, отдельная глава литературного обзора посвящена описанию структур пуриновых азотистых оснований аденина и гуанина с неорганическими тетраэдрическими ионами.

Методы исследования и база исследования

Определение функциональных групп клеточной стенки микроорганизмов определяли на ИК-Фурье-спектрометре Nexus 4700 фирмы Thermo Nicolet с приставкой Pike с алмазным кристаллом в диапазоне 4000-550 см⁻¹.⁵ Определение рения, сорбированного на биомассе цианобактерий *Spirulina platensis*, проводили методом СЭМ на микроскопе TESCAN VEGA-II XMU с микроанализатором Inca Energy.⁶ Концентрацию ионов радионуклидов после экспериментов по сорбции микробной биомассой определяли спектрофотометрическими методами на спектрофотометре Cary Varian 100: Тс-99 по методике с дифенилкарбазидом, уран (VI) по методике с арсеназо III. Восстановленные формы урана экстрагировали по методике с ТТА и также определяли с арсеназо III.

Определение урана, сорбированного биомассой бактерий *Pseudomonas putida* и цианобактерий *Spirulina platensis* проводили методом нейтронно-активационного анализа на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ, г. Дубна.⁷

Культуры бактерий *Shewanella xiamenensis* и *Pseudomonas putida* для получения биомассы выращивали на среде LB (lysogeny broth) следующего состава, г/л: бакто-триптон 10, дрожжевой экстракт 5, натрия хлорид 10, дистиллированная вода 1 л. Цианобактерии *Spirulina platensis* культивировали на модифицированной среде Зарук⁸ при температуре 25-30° С и освещении 37-55 микромоль фотонов/м²*с.

Кристаллические структуры полученных комплексов рения и технеция с азотистыми основаниями определяли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (MoK_α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).⁹

Обсуждение результатов

⁵ ИК-спектры записаны в ИОНХ РАН к. х. н. Деминой Л. И.

⁶ Анализ выполнен в Институте палеонтологии РАН

⁷ Анализ выполнен в лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ

⁸ Zarrouk C. Contribution a l'étude d'une cyanophycee. Influence de divers facteurs physiques, et chimiques sur la croissance et la photosynthese de *Spirulina maxima*. Dissertation, University of Paris, France 1966

⁹ Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ИФХЭ РАН под руководством д. х. н. Григорьева М. С.

2.1 Биосорбция урана биомассой цианобактерий *Spirulina platensis* и бактерий *Pseudomonas putida*

В данной части работы было изучено извлечение урана биомассой цианобактерий *Spirulina platensis* и грам-отрицательных бактерий *Pseudomonas putida*. Цианобактерии *Spirulina platensis* являются хорошо изученным видом микроорганизмов. Они нашли свое применение в различных областях биотехнологии и экологии. Изученный в работе штамм *Spirulina platensis* CNM-СВ-11 известен как микроорганизм, хорошо аккумулирующий различные металлы внутрь клетки.¹⁰ По своему биохимическому составу биомасса данного вида цианобактерий отличается высоким содержанием белка – около 66 % по массе. Это позволило заключить, что на поверхности клеток находится большое количество аминогрупп и карбоксильных групп, способных связывать ионы радионуклидов. В результате экспериментов по биосорбции урана было определено, что биомасса *Spirulina platensis* имеет сорбционную емкость $450 \pm 2,5$ мкг U/г биомассы. Бактерии *Pseudomonas putida* демонстрируют более высокую способность к поглощению уранил-ионов функциональными группами биополимеров. Значение сорбционной емкости для этого вида составило 2500 ± 120 мкг U/г биомассы.

Процесс биосорбции является достаточно быстрым. Время экспериментов составило 120 минут, однако после обработки полученных данных возникло понимание того, что максимальное количество уранил-ионов сорбируется биомассой за первые 30 минут (рис. 1).

¹⁰ **Zinicovscaia I.** Cyanobacteria for bioremediation of wastewaters/ I. Zinicovscaia, L. Cepoi// Switzerland: Springer, 2016

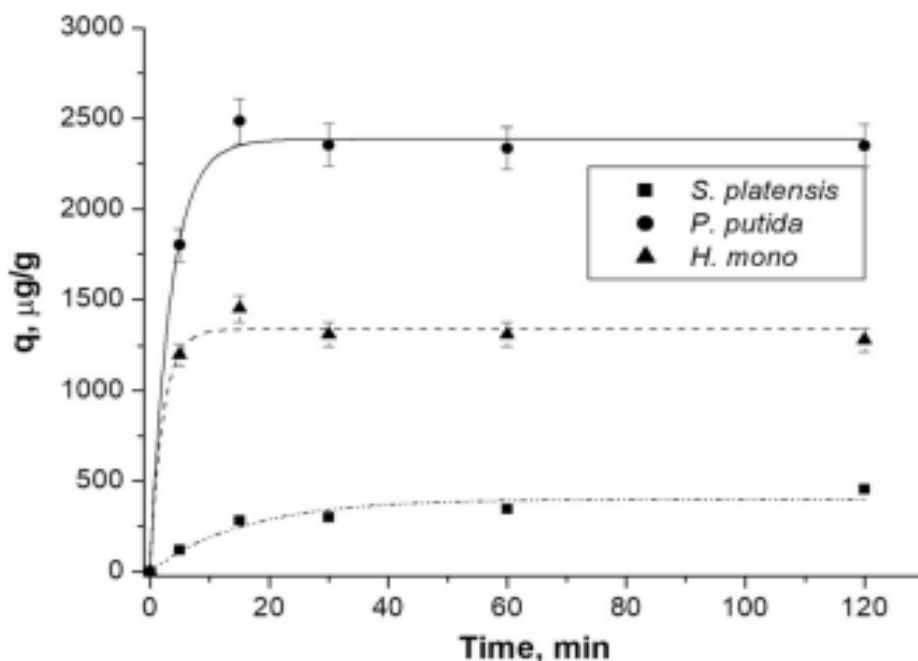


Рисунок 1. Биосорбция уранил-ионов тремя видами микроорганизмов как функция от времени¹¹

Для определения времени достижения равновесия по окончании биосорбции уран была использована кинетическая модель Лагергрена псевдо-первого порядка. Для расчетов использовали уравнение:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_a}{2.303} t,$$

где q – количество сорбированного вещества в момент времени t , q_e – количество сорбированного вещества при достижении равновесия, K_a – константа скорости процесса биосорбции псевдо-первого порядка. Значения q_e и K_a , полученные в результате расчетов, приведены в таблице:

	U		
	<i>S. platensis</i>	<i>P. putida</i>	<i>H. mono</i>
$q_e, \mu\text{g/g}$	400 ± 30	2400 ± 40	1340 ± 30
k_a, min^{-1}	0.06 ± 0.01	0.3 ± 0.03	0.5 ± 0.1
R^2	0.94	0.99	0.99

¹¹ Safonov A. Comparative study of lanthanum, vanadium and uranium bioremoval using different types of microorganisms/ A. Safonov, V. Tregubova, V. Ilin, K. Boldyrev, I. Zinicovscaia, M. Frontaseva, T. Khijniak// Water Air Soil Pollut – 2018 – 229 – 82

2.2 Биосорбция технеция (VII) биомассой бактерий *Shewanella xiamenensis*

Данная часть работы посвящена исследованию биосорбции пертехнетат-ионов бактериями *Shewanella xiamenensis*. Для цианобактерий *Spirulina platensis* и бактерий вида *Pseudomonas putida* отмечена низкая способность к извлечению пертехнетат из растворов, поэтому они не исследовались.

Эксперименты по сорбции пертехнетат-ионов клетками *Shewanella xiamenensis* продолжались 120 минут. Полученные данные по сорбционной емкости и равновесным концентрациям технеция в жидкой фазе обрабатывали, используя 2 классических модели сорбции – модель Ленгмюра и модель Фрейндлиха. Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет вид:

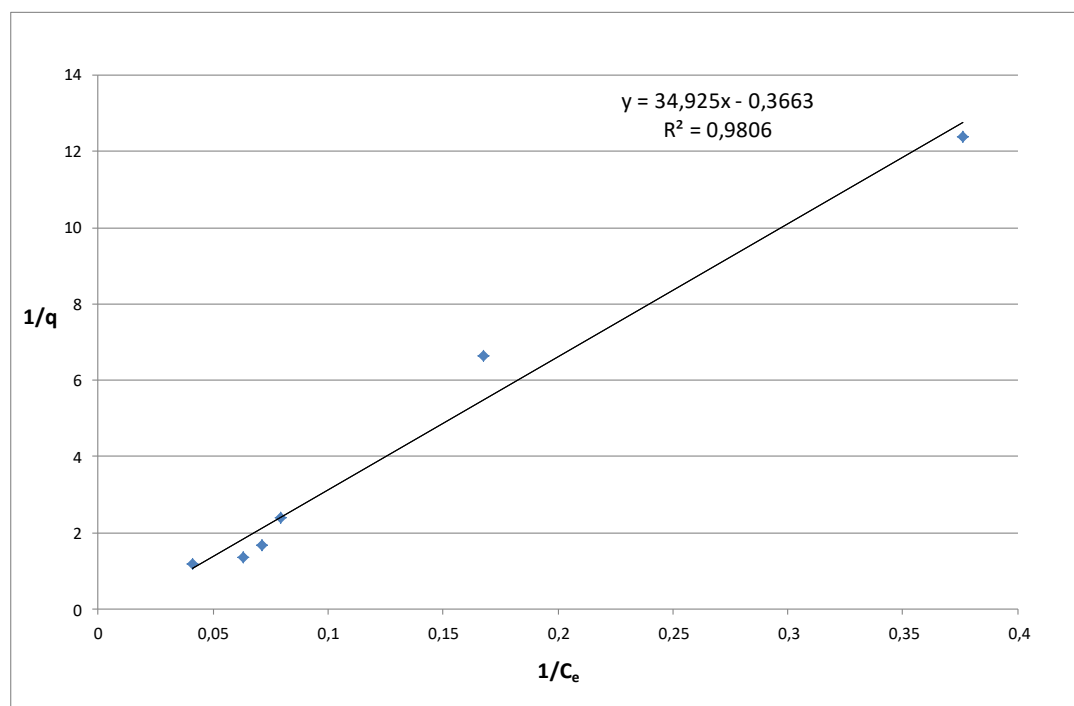
$$1/q_{\max} = 1/q_{\max} * C_{\text{равн}} * b + 1/q_{\max},$$

где b -константа адсорбционного равновесия, q_{\max} - величина максимальной сорбционной емкости, или емкость монослоя. Линеаризованное уравнение Фрейндлиха имеет вид:

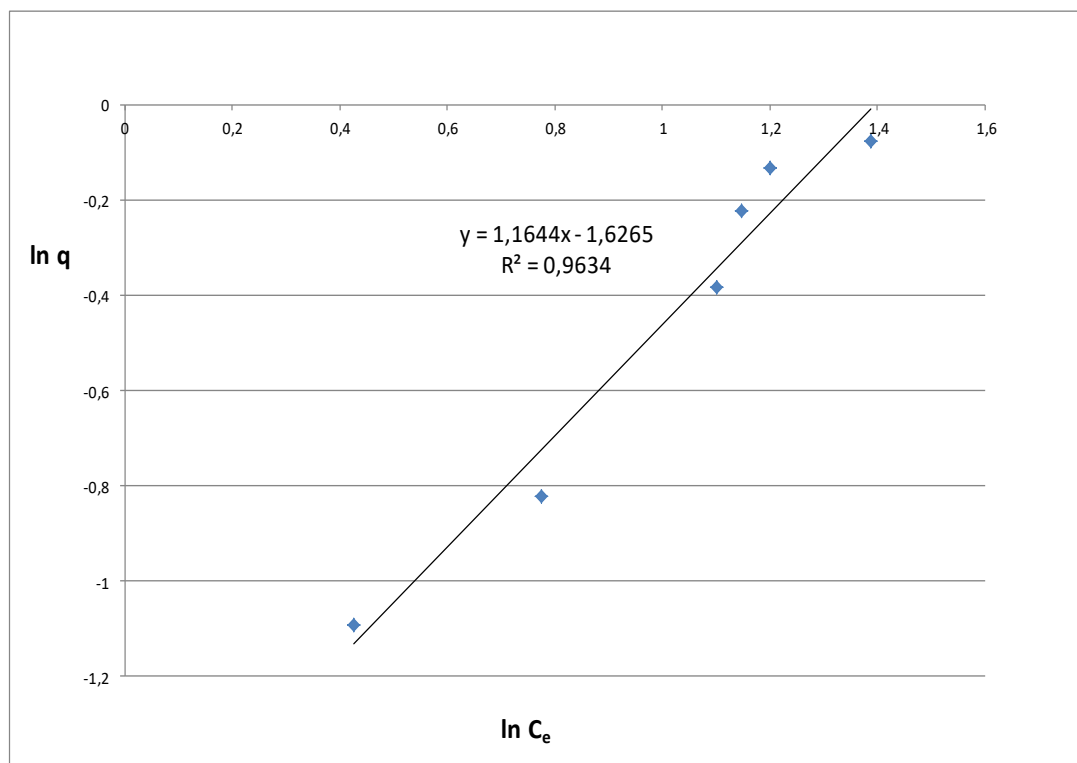
$$\log q = (1/n) * \log C_{\text{равн}} + \log \beta,$$

где β -константа равновесия в уравнении, $1/n$ – параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия сорбента и сорбата, причем $0 < 1/n < 1$.

Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 2.



а)



б)

Рисунок 2. Изотермы сорбции пертехнетата на биомассе *Shewanella xiamenensis* в координатах уравнения Ленгмюра **а)** и Фрейндлиха **б)**

Модель Ленгмюра используется для описания сорбции, при которой сорбат образует мономолекулярный слой на поверхности сорбента, при этом все активные сорбционные центры характеризуются одинаковыми значениями энергии и энтальпии. Уравнение изотермы сорбции Фрейндлиха используется в том случае, если изучается сорбция на гетерогенной поверхности сорбента. Согласно данной модели, сорбционные центры обладают энергиями различной величины, и сначала происходит заполнение активных центров с максимальной энергией адсорбции. Как видно, в нашем случае биосорбция пертехнетат-ионов примерно одинаково описывается моделями обоих типов. Принимая во внимание, что биомасса не является однородным сорбентом и, по всей видимости, образование мономолекулярного слоя на ней не может происходить, для описания сорбции технеция на клетках *Shewanella xiamenensis* была использована модель Фрейндлиха. По графику были найдены значения констант β и $1/n$, $\beta=42,31$, $1/n=1,1644$.

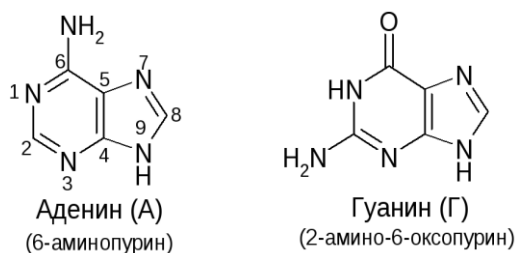
3. Синтез и строение комплексов рения и технеция с азотистыми основаниями

3.1 Строение диперрената адениния и диперрената гуаниния

В ходе исследования были получены четыре новых соединения, из них 3 комплекса рения, два с азотистыми основаниями - аденином и гуанином и одно с аминокислотой гистидином и один комплекс технеция с аденином.

Синтез комплексов рения (VII) с пуриновыми азотистыми основаниями проводили в кислой среде. С точки зрения лучшей растворимости была выбрана среда 1М раствора соляной кислоты. Аденин и гуанин являются гетероциклами, состоящими из имидазольного и пиримидиновго фрагментов. Они имеют по 4 донорных внутрициклических атома азота и также по одной аминогруппе вне цикла. При растворении в среде 1М HCl происходит протонирование азотистых оснований, благодаря этому они становятся донорами водорода для образования водородных связей.

Схема 1 Строение аденина и гуанина



Диперренат адениния **1** описывается формулой $(C_5H_7N_5)(ReO_4)_2$. Он содержит 2 кристаллографически независимых типа перренат-анионов, кристаллизуется в моноклинной сингонии. Молекулярная структура данного соединения стабилизирована тремя водородными связями N-H(\cdots O). При этом атом кислорода одного из перренат-анионов образует бифуркатные водородные связи, одну с аминогруппой и одну с атомом азота в имидазольном фрагменте цикла.

При упаковке соединения в кристаллической ячейке можно наблюдать гексагональную картину. Катионы адениния располагаются «колонками», которые в свою очередь окружены анионными «колонками». Вокруг каждого катиона находится по 6 перренат-анионов. Стабилизация кристаллической структуры диперрената адениния осуществляется благодаря образованию дополнительных

двух водородных связей каждого катиона, по одной с двумя из 6 окружающих его анионов.

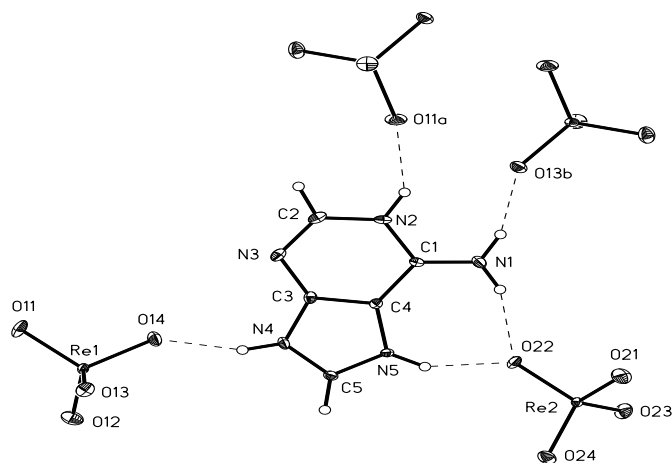


Рисунок 3. Водородные связи катионов аденина в кристаллической решетке диперрената аденина

Диперренат гуаниния **2** описывается формулой $(C_5H_7N_5O)(ReO_4)_2$. Соединение содержит 2 кристаллографически независимых типа анионов перрената и кристаллизуется в моноклинной сингонии. Молекулярная структура данного соединения схожа со структурой диперрената аденина. Она стабилизирована за счет трех водородных связей $N-H(\cdots O)$. Атом кислорода одного из перренат-анионов также демонстрирует бифуркатность при образовании водородных связей с катионом гуаниния.

Кристаллическая упаковка диперрената гуаниния описывается аналогично **1**. Наблюдаем формирование «колонок» из катионов, окруженных анионными «колоночками». Нужно отметить, что стабилизация кристаллической структуры в **2** осуществляется благодаря образованию четырех водородных связей катиона гуаниния с двумя расположенными вокруг него перренат-анионами.

По характеристике, предложенной Джефри, образующиеся в соединении **2** водородные связи относятся к связям средней силы.¹² Тип взаимодействия у таких связей главным образом электростатический, валентные углы составляют $\geq 130^\circ$. Значения энергии таких связей лежат в диапазоне от 4 до 15 ккал/моль.

¹² Jeffrey G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*/ Oxford University Press, Oxford, 1997

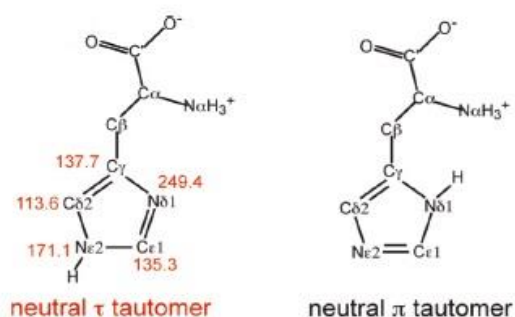
Водородные связи в **1** также относятся к связям средней силы.

3.2 Структура перрената гистидиния

В отличие от пуриновых азотистых оснований, гистидин хорошо растворяется в воде. Если соединения **1** и **2** образуются в течение 2-3 дней, на получение монокристалла перрената гистидиния **3** ушло около 2 месяцев.

Данное соединение описывается формулой $(C_6H_{10}N_3O_2)(ReO_4)$. Для молекулы гистидина возможно протонирование только по одному атому азота, поскольку в водных растворах наблюдается таутомеризм.¹³

Схема 2 Таутомерия гистидина



Соединение **3** кристаллизуется в орторомбической сингонии. В кристаллической структуре выявлено 3 кристаллографически независимых типа катионов гистидиния (рис. 4). В кристалле два из трех типов катионов характеризуются образованием водородных связей с двумя соседними катионами и двумя перренат-анионами. Третий кристаллографически независимый катион образует водородные связи с двумя катионами и тремя перренат-анионами.

¹³ Bermudez C. Tautomerism in neutral histidine/ C. Bermudez, S. Mata, C. Cabezas, J. Alonso//Angew Chem – 2014 – 126 – 1195

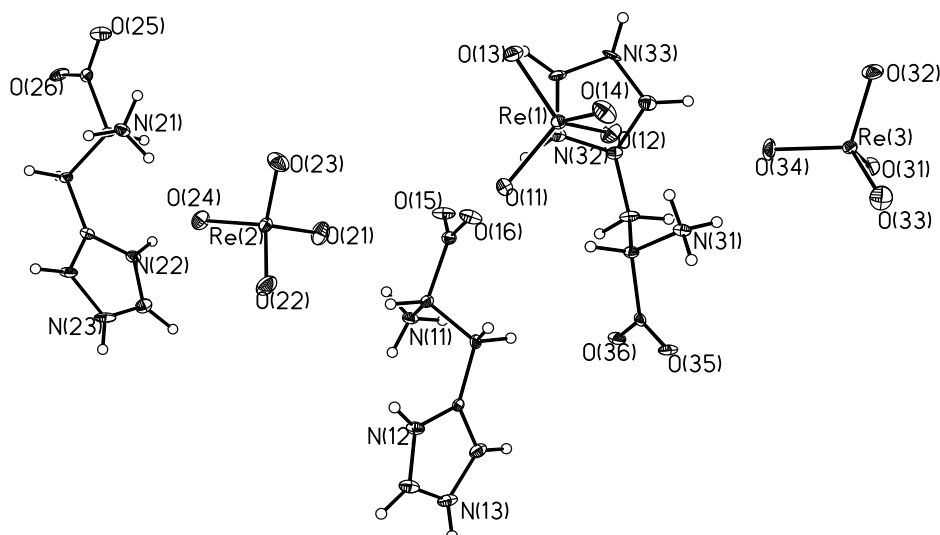


Рисунок 4. Три кристаллографических типа катионов гистидиния в кристалле соединения **3**

В кристаллической ячейке отмечена интересная упаковка. Катионы гистидиния и перренат-анионы формируют «стопки» вокруг винтовой оси симметрии. При этом наблюдается гексагональная картина, как в соединении **1**. Но для перрената гистидиния она обратная – вокруг каждого аниона расположено по 6 катионов.

Все образующиеся в **3** водородные связи классифицируются как связи средней силы.

3.2 Структура пертехнетата адениния

Данное соединение **4** было получено в среде HCl, аналогично **2** и **3**. Пертехнетат адениния описывается формулой $(C_5H_6N_5)(TcO_4)$. Катион протонирован только по одному атому азота. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии. В кристаллической решетке выявлены четыре кристаллографически независимых формульных единицы.

Молекулярная структура характеризуется образованием двух водородных связей N-H(\cdots O) между катионом и анионом. Кристаллическая структура стабилизируется дополнительными водородными связями N-H(\cdots O) каждого катиона с соседними катионами и анионами.

У катионов обнаружена псевдотрансляция, в случае пертехнетат-анионов она не совсем точная. Все водородные связи в **4** относятся к средним по силе.

Выводы

1. Изучена биосорбция оксоионов U(VI), Re(VII), Tc(VII) на биополимерах грам-отрицательных бактерий и цианобактерий.
2. Выявлены функциональные группы, связывающие каждый тип ионов.
3. Установлено, что бактерии, обитающие в подземных водах в районе хранилищ РАО способны осаждать технеций (VII), восстанавливая его до нерастворимой формы диоксида технеция (IV).
4. Получены новые соединения аденина с пертехнетатом и перренатом, изучены их структурные особенности.
5. Получен новое соединение гистидина с перренатом и перренат гуаниния, выявлены особенности структур данных соединений.

Основные результаты квалификационной работы представлены в следующих публикациях:

1. Andrey A. Shiryaev, Alexey V. Safonov, Yana A. Obruchnikova, Varvara E. Tregubova, Viktor A. Ilin, Konstantin E. German Technetium sulfide-formation kinetics, structure and particle speciation// *Radiochimica Acta* 2015, №103(3): p. 199-203
2. V. Ilin, F. Poineau, K. German, B. P. Burton-Pye, A. Safonov, L. C. Francesconi, E. Kim, P. F. Weck, O. Kriyzhovets, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski Speciation of technetium peroxo complexes in sulfuric acid revisited// *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2015 (№303), p. 1163-1167
3. I. Zinicovscaia, A. Safonov, V. Tregubova, V. Ilin, L. Cepoi, T. Chiriac, L. Rudi, M. Frontaseva Uptake of metals from single and multi-component system by *Spirulina platensis* biomass// *Ecological chemistry and engineering S.* 2016, №23(3): p. 401-412
4. В.А. Ильин, А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова, Е.В. Захарова, Б.Г. Ершов, Т.Л. Бабич, Т.Н. Назина Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ жидких радиоактивных отходов // *Вопросы радиационной безопасности* № 3, 2015 с. 99-105

5. I. Zinicovscaia, A. Safonov, V. Tregubova, V. Ilin, K. Boldyrev, M. Frontasyeva, T. Khizhniak Comparative study of lanthanum, vanadium and uranium bioremoval using different types of microorganisms// *Water, Air & Soil Pollution* 2018 №229 с. 82
6. I. Zinicovscaia, A. Safonov, V. Tregubova, V. Ilin, M. Frontasyeva, L. Demina Bioaccumulation and biosorption of some selected metals by bacteria *Pseudomonas putida* from single and multi-component systems// *Desalination and Water Treatment*, 74 (2017) p. 149-154
7. Ильин В.А., Сафонов А.В., Тарасов В.П. БИОЛОГИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД INSITU В РАЙОНЕ ХРАНИЛИЩА Б-2 ОАО «СХК» *Материалы III Международной научной конференции молодых ученых ГЕОЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ: ОТ НАУКИ К ПРАКТИКЕ* г. Белгород, 6-10 апреля 2015 года, с. 1631.
8. Ильин В.А., Трегубова В.Е., Сафонов А.В., Тарасов В.П., Назина Т.Н. Микроорганизмы загрязненных РАО подземных вод и их взаимодействие с металлами *Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015»* г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября-2 октября 2015 г. с. 366
9. В.А. Ильин, В.Е. Трегубова, К.Э. Герман, Я.А. Обручникова, А.В. Сафонов, А.В. Афанасьев, О.С. Крыжовец, Е.В. Абхалимов, В.П. Тарасов Кинетика образования и физико-химические свойства сульфида технеция-99 в процессах его иммобилизации *Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015»* г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября-2 октября 2015 г. с. 83
10. Ильин В. А., Тарасов В. П., Сафонов А. В. Изучение биогенного осаждения металлов в загрязненных водоносных горизонтах /*Тезисы V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН*, Москва, 14-17 апреля 2015, с. 85-86
11. Ильин В. А., Сафонов А. В., Герман К. Э., Тарасов В. П. Физико-химические аспекты извлечения металлов из растворов биомассой бактерий и цианобактерий /*Тезисы докладов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН*, Москва, 12-15 апреля 2016, с. 106
12. Ильин В. А., Трегубова В. Е., Сафонов А. В., Хижняк Т. В., Тарасов В. П., Герман К. Э. Биологические аспекты миграции технеция в природных водах /*Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии- Vмеждународной конференции-школы по химической технологии ХТ'16*, г. Волгоград, 16-20 мая 2016, с. 193-194
13. Ильин В. А., Сафонов А. В., Герман К. Э., Тарасов В. П. Изучение взаимодействия технеция, хрома и урана с биополимерами бактерий/ *Тезисы*

VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОХХ РАН, Москва, 11-14 апреля 2017, с. 83

14. K. E. German, A. A. Shiryaev, A. V. Safonov, Ya. A. Obruchnikova, V. A. Ilin, V. E. Tregubova, S. N. Kalmykov Technetium and rhenium sulfides-formation kinetics, structure and properties. *8-th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization, La Baule - Pornichet, France* September 29th- October 3rd, 2014
15. S. Ostalkevich, V. Ilin, A. Ivanenko, I. Zinicovskaya, A. Safonov, O. Gorbunova, T. Khijniak FLOW-THROUGH BIOREACTOR FOR RADIOACTIVE WASTE PURIFICATION *Proceedings of 6th world congress on Biotechnology*, New Delhi, India October 5-7 2015, p. 241
16. V.A. Ilin, K.E. German, A.A. Shiryaev, A.V. Safonov, Ya. A. Obruchnikova, V.E. Tregubova TECHNETIUM SULFIDE FORMATION KINETICS AND SIZE SPECIATION FOR ENVIRONMENTAL MOBILITY CONTROL *Booklet of Abstracts of Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015)*, Budva, June 8-12, p. 495
17. Сафонов А. В., Янкина А. Э., Ильин В. А., Трошкина И.Д. Извлечение рения бактериальной биомассой из минерализованных растворов// *Сборник материалов научно-практической конференции «Рений, молибден, вольфрам-2016. Научные исследования, технологические разработки, практическое применение»* с. 52-55
18. A. Safonov, N. Andrushenko, P. Ivanov, V. Ilin, T. Babich, T. Nazina, E. Zakharova Permeable biological reactive barrier for nitrates and radionuclides in environment/ *Book of abstracts of Fifth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2017)*, June 12 – 16 2017, p. 408