
**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

МАТЕРИАЛЫ

**XXIV Международной научно-практической
конференции студентов и молодых ученых**

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ ТОМ 1

ХХТ-2023

15 – 19 мая 2023 года, г. Томск

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА НОВЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXIV Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова

15–19 мая 2023 г.

Том 1

Томск 2023

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 15–19 мая 2023 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 544 с.

ISBN 978-5-4387-1130-8 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1129-2

В сборнике представлены материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В материалах конференции обсуждаются различные вопросы современной химической науки. Большое внимание уделено созданию новых материалов со специальными свойствами. Рассмотрены новые подходы к лабораторному и промышленному синтезу органических молекул, описывается вклад этих работ в фундаментальные закономерности формирования связи «углерод — углерод». Значительная часть работ посвящена изучению свойств твердых материалов биомедицинского и строительного назначений. Кроме того, приведен ряд работ молодых ученых, выполненных на английском языке. Большой интерес представляют работы школьников, посвященных вопросам защиты окружающей среды и применению бытовой химии.

Среди материалов сборника приведены работы Сибирского химического симпозиума, посвященные современному органическому синтезу, и работы научной школы «Переработка углеводородного сырья: катализаторы, технологии, цифровизация», посвященные моделированию процессов нефтегазовой отрасли.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 43а, ТПУ, ауд. 136,
ОХИ ИШПР ТПУ
Тел. +7-913-809-91-17
e-mail: orgcomHNT@tpu.ru
hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-1130-8 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1129-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СИМПОЗИУМ. СХС-2023.....	25
Energy of chemical bonds as a driving force for organic reactions: molecular springs, stereoelectronic frustration, and electron upconversion	25
<i>Igor V. Alabugin</i>	
Supramolecular self-assembly of hybrid materials	26
<i>M. A. Kalinina</i>	
Иерархическая организация неорганических молекул	27
<i>П. А. Абрамов</i>	
Супрамолекулярная химия полигалогенидов и галогенидных комплексов: новые результаты	27
<i>С. А. Адонин</i>	
Искусственный интеллект в исследовании химических систем	28
<i>В. П. Анаников</i>	
Применение нитроксильных и триарилметильных радикалов для исследования структуры биомолекул	28
<i>Е. Г. Багрянская</i>	
Тетрельные связи и другие нековалентные взаимодействия в соединениях углерод и кремний-содержащих материалов	29
<i>Е. В. Барташевич, В. Г. Цирельсон</i>	
Особенности механизма реакций дегидрирования, катализируемых биметаллическими комплексами $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(PCP)]$	30
<i>Н. В. Белкова, Е. С. Осипова, Е. И. Гуцул, Д. В. Седлова</i>	
Нековалентные взаимодействия в дизайне люминесцентных материалов на основе комплексов переходных металлов	32
<i>Е. В. Грачева</i>	
Новые грани известных реакций	32
<i>А. И. Далингер, С. З. Вацадзе</i>	
Синтез графитоподобного нитрида углерода для процессов возобновляемой энергетики	34
<i>А. В. Журенок, Д. Б. Васильченко, Е. А. Козлова</i>	
Фосфиновые лиганды с динамической 3D-архитектурой – курьез или новый инструмент координационной химии?	35
<i>А. А. Карасик, Э. И. Мусина, А. Р. Мустафина, И. Д. Стрельник, О. Г. Синяшин</i>	
Комплексы с пероксидом водорода	36
<i>П. В. Приходченко</i>	
Суперкислоты Льюиса: теория и эксперимент	37
<i>А. Ю. Тимошкин</i>	
Дизайн высокоспиновых органических систем	38
<i>Е. В. Третьяков</i>	
Металл-органические каркасы: от синтеза и структуры к разделению промышленно важных углеводородов	39
<i>В. П. Федин</i>	
Пиразолаты металлов 11 группы: принципы супрамолекулярной сборки и люминесцентного поведения	40
<i>О. А. Филиппов, А. А. Титов</i>	

Монотерпен-кумариновые конъюгаты, соединенные через гетероциклический линкер, как ингибиторы фермента репарации ДНК TDP1	42
<i>Д. О. Цыпышев, Т. Е. Корниенко, Т. М. Хоменко, А. Л. Захаренко, К. П. Волчо, Н. Ф. Салахутдинов, О. И. Лаврик</i>	

МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА «ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ: КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИИ, ЦИФРОВИЗАЦИЯ», ПОСВЯЩЕННАЯ 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА А. В. КРАВЦОВА.....44

Разработка подхода к моделированию гидрогенизационных процессов переработки нефтяного сырья	44
<i>Н. С. Белинская</i>	
Современное состояние и прогнозирование выхода продуктов коксования нефтяных остатков	46
<i>Ф. А. Бурюкин</i>	
Запасы, добыча и переработка нефти и газа в России. Катализ на цеолитах – цеолитный риформинг	47
<i>А. В. Восмерилов, Л. Н. Восмерикова</i>	
Комплексная оптимизация производства алкилбензосульфокислоты с использованием компьютерной моделирующей системы	48
<i>И. О. Долганова</i>	
Математическое моделирование процесса риформинга бензиновых фракций на основе термодинамически содержательных кинетических моделей	50
<i>А. Н. Загоруйко</i>	
Роль оксидов алюминия в составе эффективных катализаторов нефтепереработки и нефте(газо)химии	52
<i>О. В. Климов</i>	
Перспективы и задачи развития нефте(газо)химии в России	53
<i>А. С. Носков</i>	

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....55

Темплатный эффект нанокластерных полиоксометаллатов: рациональный дизайн фотокатализаторов и биосовместимых гидрогелей	55
<i>К. В. Гржегоржевский, А. Д. Деникаев, А. Е. Левченко, Е. А. Рудакова, А. А. Шмидт, А. В. Прокофьева, Д. В. Боровых</i>	
Иодидные диалкилцианамидные комплексы платины (II) в образовании галогенных связей	56
<i>Д. М. Иванов</i>	
Структура и устойчивость водородных соединений р-элементов, стабилизированных кислотой и основанием Льюиса	58
<i>А. В. Помогаева</i>	
Уникальный ресурс или бесполезные отходы?	58
<i>Т. Г. Черкасова</i>	
Синтез, структурные и магнитные свойства пэгелированных наночастиц оксидов железа	60
<i>Ага-Тагиева Саяра</i>	
Формирование фазового состава оксидных систем при получении их золь-гель методом с автогорением ...	60
<i>Г. Р. Азимова, У. Р. Гулиева</i>	
Влияние детонационных наноалмазов на транспортные свойства ионных солей	62
<i>Д. В. Алексеев</i>	
Синтез и свойства стекла на основе сырьевых материалов Среднего Урала	63
<i>Е. В. Андреев</i>	
Влияние вида активной минеральной добавки на свойства ГЦПВ	64
<i>Аунг Чжо Ньейн, А. А. Китаева</i>	

Получение и свойства полых стеклянных микросфер из боросиликатного стекла	66
<i>А. В. Беляева</i>	
Исследование свойств наногетероструктур $\text{FeS}_2/\text{MoS}_2$ для процессов получения водорода (Hydrogen Evolution Reaction, HER)	67
<i>А. А. Блинова</i>	
Получение SiC из отходов разного происхождения	68
<i>Ж. Болатова</i>	
Особенности дисперсного состава и морфологии частиц порошка «Al–2B–C», полученного механоактивацией в эмульсионной среде	69
<i>Д. А. Булатников, А. В. Ишутин, А. А. Пономарчук</i>	
Исследование золы ЮАР-4 в качестве альтернативного сырья	71
<i>В. А. Булах, А. Б. Платонова, М. А. Филимонов, В. В. Шевцов</i>	
Пористый стеклокомпозит, полученный по щелочной технологии, с улучшенной химической стойкостью ...	72
<i>Д. И. Буравлева, К. В. Скирдин</i>	
Моделирование фазового комплекса стабильного треугольника $\text{LiF–LiKCrO}_4\text{–LiRbCrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	73
<i>А. В. Бурчаков</i>	
Натриево-кальциевое силикатное стекло для изготовления ионоселективных электродов	74
<i>В. А. Быкова, И. Р. Завьялов, М. Ю. Углинских</i>	
Переработка полимерных отходов	76
<i>М. Ю. Василевичев</i>	
Новый подход к синтезу дихлоридов лантанидов	77
<i>К. С. Василюк, С. М. Якупова</i>	
Бактерицидные свойства эмалевых боросиликатных покрытий	78
<i>Д. Ю. Верченко, В. Ю. Боровой</i>	
Получение твердого раствора Rh–Ir путем термического разложения металлоорганического прекурсора	79
<i>А. Е. Высотина</i>	
Термостойкая керамика с содержанием кордиерита более 90 %	81
<i>А. А. Глебова, Ю. Д. Конькова, И. А. Павлова</i>	
Динамика изменения механических свойств биологически активных плёнок	82
<i>А. А. Годзишевская, Л. П. Лопашина, А. А. Снегирёва, О. И. Андреева, М. Н. Курасова, А. С. Критченков</i>	
Влияние температурного режима сушки на свойства жертвенного слоя при его формировании	83
<i>О. А. Голованова, Д. В. Пусовская, С. А. Кузнецова</i>	
Определение ионов меди, серебра, золота, платины, палладия в смесях сложного состава методом атомно-адсорбционной спектроскопии	85
<i>М. В. Горбатов</i>	
Влияние связующих на прочность гранул полученных из золы углей методом вибробрикетирования	86
<i>Д. А. Горлушко, М. А. Балмашнов, А. М. Ларионов</i>	
Получение композитных магнитовосприимчивых фотокатализаторов гидротермальным пероксо-методом	87
<i>А. А. Горшков</i>	
Кристаллографические параметры соединений BaRECuSe_3 (RE = Nd, Gd–Ho, Tm, Y)	88
<i>М. В. Григорьев, Д. Ю. Бурдина, А. У. Алиев, Д. Н. Баранов, Д. Р. Захарова, А. В. Русейкина</i>	
Исследование каталитической активности продуктов синтеза оловосодержащих слоистых двойных гидроксидов	90
<i>В. Н. Даминдарова, Е. С. Селиверстов, А. А. Карслиду</i>	

Люминесцентные комплексы Cu (I) на основе трис(6-метил-2-пиридил)фосфина	91
<i>Я. В. Демьянов</i>	
Математическое моделирование спекания пористого Y_2O_3	92
<i>В. С. Деревщинов, Д. И. Прохоров, Е. Г. Малькович, В. В. Лисица</i>	
Изучение физико-механических свойств отвала томской ГРЭС-2	93
<i>Д. В. Дога, Е. А. Стребков, А. А. Блинова, Т. Х. Нгуен</i>	
Технология очистки пластовой воды в лабораторных условиях для производства соды	95
<i>К. Р. Дубровина, З. М. Хакимова, А. З. Сулейманова</i>	
Text-to-Image генеративная система для предсказания морфологии наноматериалов, получаемых методами растворной химии, основанная на синтетических процедурах и модели обработки естественного языка BERT	96
<i>И. С. Дубровский, Н. С. Серов</i>	
Новые подходы к синтезу смешанновалентных оксородатов (III, IV) щелочноземельных металлов и исследование их свойств	97
<i>А. А. Еремеева</i>	
Использование бисерных мельниц в процессах получения тонкодисперсных продуктов	98
<i>Р. Н. Иванов</i>	
Влияние микрокремнезёма на технологические характеристики базальтовых волокон	99
<i>М. Н. Казакова, Ш. М. Ниязова, З. Х. Тухтамуродова</i>	
Жаростойкие теплоизоляционные силикат-кальциевые материалы	100
<i>Д. А. Кайгородов</i>	
Исследование свойств композиционных керамических материалов на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция	102
<i>М. Р. Каймонов</i>	
Перспективы применения минеральных сырьевых ресурсов Каракалпакстана в производстве керамики	103
<i>Б. А. Калбаев, Ш. М. Ниязова, У. Р. Жанабаев</i>	
Энергоемкий способ получения мозаичных стекол	104
<i>Н. С. Катаева, Ю. Е. Новикова, И. Д. Захаров, Е. С. Иванова, Д. Д. Шонохова, М. Ю. Углинских</i>	
Синтез керамический пигмент на основе твердых растворов в системе $NiO-ZnO-SiO_2$	105
<i>У. А. Кодирова, С. С. Таиров, Ф. Г. Хомидов</i>	
Керамический материал с порообразователем растительного происхождения	107
<i>А. С. Козий, Д. А. Быстрицкая</i>	
Физико-механические характеристики материала тырса	108
<i>Ю. С. Кокорина, Ю. В. Хомякова, У. В. Максимова</i>	
Влияние температуры и времени на условия смачивания стекольными расплавами монокристаллического кремния	109
<i>Д. В. Комаров, А. А. Дитц</i>	
Исследование возможности получения толстостенных изделий из кварцевой керамики методом электрофоретического формования	111
<i>К. А. Конкина, Е. В. Маслова</i>	
Изучение нековалентных взаимодействий в полигалогенидных соединениях р-элементов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния	112
<i>Н. А. Коробейников</i>	
Влияние свч излучения на физико-химические свойства оксигидроксида циркония	113
<i>А. О. Куваева, Д. А. Жеребцов</i>	
Исследование возможности использования местного горного хрусталя в стекольном производстве	114
<i>А. А. Кунгурова, Р. Ф. Хажиахметова, М. Ю. Углинских</i>	

Получение катализатора синтеза метанола из безводных оксидов	115
<i>А. А. Курникова, О. Ф. Ржаницына, Е. С. Севергина</i>	
Синтез композитных металлоидных материалов с применением сплава NaK-78 в качестве реагента	117
<i>С. С. Леончук, А. С. Фальчевская</i>	
Термодинамические свойства цезий-литиевого молибдата	118
<i>С. А. Лукьянова, Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, П. Е. Плюснин, Д. А. Самошкин</i>	
Получение пленок $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ шликерным литьем	119
<i>Е. Д. Лялин, Е. А. Ильина, Л. С. Першина</i>	
Гетерометаллические алкоксиды на основе никеля: синтез и свойства	120
<i>К. О. Лясников, И. А. Михеев</i>	
Сравнение поверхностно-активных веществ как замедлителей реакции кислоты с породой в кислотных составах	121
<i>А. А. Мамедов, К. К. Мерзляков</i>	
Стеатитовые керамические материалы на основе фторактивированного талька с добавками оксидов циркония и титана	123
<i>А. В. Меженин</i>	
Кислородные аккумуляторы на основе гексаферритов $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ для процессов химического циклирования	124
<i>О. В. Меркулов, Д. А. Рыжов</i>	
Синтез сульфоалюминатного клинкера при использовании техногенных материалов	125
<i>Мин Хеин Хтет, И. Ю. Бурлов</i>	
Получение и формирование свойств литиевых ферритов, модифицированных оксидом самария	127
<i>Ю. С. Минина, В. А. Власов</i>	
Особенности получения, фазообразования и свойств слоистых перовскитоподобных титанониобатов, замещенных ионами $\text{Ag}(\text{I})$	128
<i>А. В. Митрофанова, И. С. Пузиков, М. Д. Крутая, Е. А. Фортальнова, М. Г. Сафроненко</i>	
Исследование возможности использования стекол системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--SrO--CaO}$ в качестве герметиков	129
<i>Г. А. Михайлов, Е. В. Андреев, А. В. Кучугуров, М. В. Ерпалов, В. А. Никанорова, В. С. Костров, Н. Т. Шардаков</i>	
Синтез композитных материалов в системе Cu--WC плазмодинамическим методом	130
<i>А. Насырбаев</i>	
Моделирование состава стеклопокрытия для защиты p-n перехода	132
<i>А. А. Нестеренко</i>	
Синтез катион-модифицированного гидроксиапатита и биотестирование образцов на его основе	133
<i>Д. Е. Нечепуренко</i>	
Влияние условий получения на свойства синтетического гидроксиапатита	134
<i>О. О. Николаева, Н. М. Балтабаева</i>	
Перспективы использования магматических пород в производстве силикатных строительных материалов	136
<i>Ш. М. Ниязова, М. Н. Казакова, Б. А. Калбаев, А. П. Пурханатдинов</i>	
Разработка методики получения феррита меди из отходов микроэлектроники	137
<i>А. С. Новиков</i>	
Сравнительный анализ физико-химических методик переработки алюминиевых отходов	138
<i>А. С. Новиков</i>	
Влияние температурных воздействий на свойства барийсодержащего ячеистого материала	139
<i>Н. В. Новиков</i>	

Исследование получения щелочи из соли слабой кислоты методом биполярного электродиализа	141
<i>Е. Н. Носова, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий</i>	
Синтез, кристаллическая структура новых орторомбических соединений SrLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)	143
<i>Е. А. Остапчук, М. В. Григорьев, А. А. Кислицина, Н. А. Алексеева</i>	
Исследование влияния различных факторов на величину удельной поверхности диоксида кремния	144
<i>О. Д. Панина, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева</i>	
Технология получения агломерированных материалов методом самоподдерживающегося термического синтеза	146
<i>Ю. В. Пасечников, Н. В. Тихонов</i>	
Влияние условий сольвотермального синтеза на морфологию формируемых наночастиц серебра	147
<i>Е. Ю. Перунова</i>	
Исследование возможности использования нефтяного кокса в технологии получения активированных углей	148
<i>Е. А. Першин, Е. А. Фарберова, Н. Б. Ходяшев</i>	
Влияние условий синтеза слоистого двойного гидроксида цинка и алюминия, модифицированного гексацианоферрат (II)-ионом на структурно-дисперсные характеристики его поверхности	150
<i>С. М. Писарев, Н. П. Иванов, Е. К. Папынов, А. О. Лембиков, В. Ю. Майоров, А. Н. Федорец, Г. Д. Каспрук, Я. Г. Зернов</i>	
Разработка отбеливающей земли для растительных масел на основе трепела Зикеевского месторождения	151
<i>С. А. Подогов, А. П. Чернова</i>	
Динамика формирования гибридной структуры на основе графена и нано- CeO_2	153
<i>И. В. Пономарев, А. Д. Артемова, А. М. Афзал</i>	
Определение температурного режима получения пористого материала по данным термогравиметрического анализа	155
<i>А. Е. Попова, К. В. Скирдин</i>	
Биорезорбируемые материалы на основе октакальциевого фосфата для регенерации костной ткани	156
<i>Ю. Р. Рассолова, А. М. Мурашко</i>	
Синтез плёнок MgF_2 методом MOCVD из фторированного разнолигандного прекурсора	157
<i>Э. А. Рихтер</i>	
Разработка NP-удобрений на основе приллированного карбамида и аммиачной селитры	158
<i>Е. А. Рыбин</i>	
Синтез $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ для создания приборов белого света	159
<i>К. О. Сабаралеев</i>	
Разработка высокотекучего керамо-полимерного фидстока с использованием связующего на основе полиоловых полимеров	161
<i>А. И. Сагун, Н. Е. Торопков</i>	
Получение оксида титана электрохимическим методом	162
<i>Н. В. Сальникова, А. В. Афиневский, К. А. Никитин, Д. В. Смирнов</i>	
Синтез и исследование композитов на основе производных акриловых кислот, модифицированных бентонитовыми глинами	163
<i>К. М. Сартбаева, Т. К. Искакова, Н. М. Жунусбекова</i>	
Синтез и исследование композитов на основе мезопористых материалов и магнетита	165
<i>Н. А. Свинкин, В. С. Волосатова</i>	
Синтез и свойства эмбриональных частиц зародышевых цеолитов Beta	166
<i>В. А. Северина, В. А. Остроумова, А. Л. Максимов</i>	
Исследование процессов получения керамических материалов на основе сталеплавильного металлургического шлака	168
<i>Н. П. Сергеев</i>	

Свойства низкоуглеродного цемента	169
<i>Е. А. Смольская, М. Д. Ланцкова</i>	
Синтез и изучение физико-химических свойств дигидрокси-производного клозо-декаборатного аниона $[2,6-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$	170
<i>М. П. Степанова, А. В. Колбунова</i>	
Синтез и свойства композиционных материалов на основе Токем-250 для системы $TiO_2-SiO_2-P_2O_5 / ZnO$...	171
<i>В. А. Ткачук</i>	
Строительная керамика отделочного назначения на основе композиций природного и техногенного сырья	173
<i>Д. Т. Толегенов, Д. Ж. Толегенова, Е. А. Сурудина</i>	
Клинкерная строительная керамика с использованием вторичных ресурсов	174
<i>Д. Т. Толегенов, Д. Ж. Толегенова, Д. Д. Прохорова, Н. К. Кулумбаев, Р. А. Тюлюбаев</i>	
Применение ковшового металлургического шлака в качестве реакционно-активной минеральной добавки при производстве цемента	175
<i>Е. В. Турушева</i>	
Влияние модификаторов качества на свойства цемента	177
<i>А. В. Урбанов, А. А. Солодов</i>	
Галогенидные комплексы постпереходных элементов: от структурного разнообразия к функциональным свойствам	178
<i>А. Н. Усольцев</i>	
Газофазное разделение сурьмянистых концентратов с хлоридом аммония	179
<i>Е. Н. Федорова</i>	
Применение автоклавных технологий для синтеза платина-кобальтовых оксидных фаз	180
<i>Д. С. Хабарова</i>	
Получение аморфного кремнезема из цеолитсодержащей породы	181
<i>З. М. Хакимова, К. Р. Дубровина, А. З. Сулейманова</i>	
Низкотемпературный синтез алюмината стронция путем переработки глиноземсодержащих отходов	183
<i>Ф. Г. Хомидов, У. А. Кодирова, Ж. А. Хонимкулов</i>	
Разработка магнезиального вяжущего из магнезисиликатных пород	184
<i>А. О. Чернышов</i>	
Исследование процессов синтеза цирконовой керамики на основе природного циркона	185
<i>Ш. М. Шарафеев</i>	
Изучение процесса кристаллизации на сосудах в присутствии ряда добавок	186
<i>А. Е. Шершнева</i>	
Влияние добавок оксида иттрия на свойства AlON	188
<i>Е. А. Шпанич</i>	
Техническая керамика с использованием глиноземсодержащих отходов	189
<i>Ал. А. Эминов, С. С. Таиров</i>	
СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	191
(Супра)молекулярная стратегия создания светоизлучающих систем	191
<i>М. А. Кинжалов</i>	
Современное развитие химии разнолигандных комплексных соединений эндогенных металлов как перспективных кандидатов для противоопухолевой терапии	193
<i>Е. В. Лидер</i>	
Антагонисты фибриногеновых рецепторов – RGD-миметики в качестве потенциальных антиагрегантов	194
<i>В. И. Павловский</i>	

Использование восстановительных свойств гидразина в синтезе халькогенорганических соединений	195
<i>И. Б. Розенцвейг</i>	
Супрамолекулярные комплексы 1,2,5-халькогенадиазолов с основаниями Льюиса	195
<i>Н. А. Семенов, Е. А. Радюш, Е. А. Чуланова</i>	
Проблемы и перспективы развития промышленного производства активных фармацевтических ингредиентов в Российской Федерации	196
<i>А. С. Смирнов</i>	
Фоторедокс катализ в синтезе функционализированных биоактивных молекул	201
<i>Е. В. Степанова</i>	
Исследование твердофазного окисления коричной кислоты	201
<i>С. А. Агаркин</i>	
C,N-хелатные диаминокарбеновые комплексы Pt (IV) как катализаторы реакций гидросилилирования непредельных соединений	203
<i>О. В. Агафонов, И. А. Боярская</i>	
Взаимодействие 4-гидразинилхиназолина с 2-гидроксимино-1,3-диоксо соединениями	204
<i>Я. И. Агеев, Д. К. Нижибовская, П. С. Бобров</i>	
Получение нового катализатора HNB–Ni / Co для алкилирование бензола олефинами C ₆ –C ₈	206
<i>О. М. Азизли, А. Р. Гасанова, С. Т. Шахмурадов</i>	
Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей	207
<i>И. С. Алиярова, Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов, Е. Ю. Тупикина</i>	
Получение азот-стабилизированных λ ⁵ -иоданов	208
<i>Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко</i>	
Проектирование базы данных ионных жидкостей	209
<i>Л. А. Аракелян, К. С. Егорова, В. П. Анаников</i>	
Синтез хинолинов реакцией анилина с многоатомными спиртами	210
<i>А. С. Артемьева</i>	
Изучение каталитических свойств катионитов на основе асфальтенов в реакции ацилирования салициловой кислоты	211
<i>К. Р. Атнабаева, О. А. Нагорнова, К. В. Шабалин, Л. Е. Фосс</i>	
Синтез эфиров β-(семикарбазидо)-α,β-непредельных карбоновых кислот и их превращение в производные 1,2,4-триазепин-3,5-дионов	212
<i>П. Э. Банщиков, А. Д. Шуталев</i>	
Исследование нематической фазы жидких кристаллов, индуцированных бис(камфоролиден)пропилендиамином	214
<i>А. А. Батракова, А. Н. Матрохина, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, В. В. Александрыйский</i>	
Квантово-химическое исследование возможных путей таутомеризации С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана	215
<i>С. Ю. Белоусов, М. Е. Кобякова, Т. А. Кудрявцев, В. В. Забродин, В. И. Колесов</i>	
Синтез и свойства металл-органических координационных полимеров на основе 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты	216
<i>Н. В. Березников</i>	
Применение инверсионной вольтамперометрии для контроля ловастатинов в костных имплантатах	217
<i>В. Богословский, С. Н. Немятов</i>	
Тетраметилполгликолурил в реакциях с 1-монозамещенными мочевидами	219
<i>Н. П. Болдырев</i>	
Синтез, физико-химические и сенсорные свойства новых имидазо[4,5- <i>f</i>][1,10]фенантролин-содержащих комплексов рутения (II)	220
<i>А. Ботезату, С. Д. Токарев, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова</i>	

Четвертичные аммонийные ионные жидкости из 5-гидроксиметилфурфурола	221
<i>А. В. Вавина, М. М. Сейткалиева, В. П. Анаников</i>	
Исследование влияния хемоинициаторов в процессе пиролиза растительного сырья на выход и качество получаемых продуктов	222
<i>Р. А. Ваганов, М. В. Кузьмичёва, М. С. Шмаргунова</i>	
Взаимодействие C(30)-галогенсодержащих бетулина с арилсульфинатами натрия	224
<i>Е. Д. Вахрушева, К. К. Ниских, К. Е. Терещенко</i>	
Влияние строения фенолов на характеристики термохромных композиций на основе лактонных красителей	225
<i>Д. Д. Волкова</i>	
Оценка возможности использования ацетона как реэкстрактивного агента при очистке фенола, получаемого по кумольному методу	226
<i>И. С. Гаганов</i>	
Синтез новых производных 7-хлор-3-гидрокси-5-фенил-1 <i>H</i> -бензо[е][1,4]дiazепин-2(3 <i>H</i>)-она	227
<i>А. В. Глушков, В. И. Павловский, А. В. Павловский</i>	
Синтез 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов с «push-pull» системой	229
<i>А. С. Голубев</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств комплексов NHC / Au (I)	230
<i>М. В. Грудова, Д. О. Прима, В. П. Анаников</i>	
Разработка сокристаллов с заранее заданными свойствами с использованием генеративной модели глубокого обучения	231
<i>Н. В. Губина, Н. С. Серов</i>	
Фотохимические свойства некоторых производных бензилиденацетона	232
<i>К. С. Гуляндина, И. П. Шарычев</i>	
Первый представитель нового класса комплексов с переносом заряда в ряду <i>o</i> -хинона	233
<i>Е. А. Гусаков, О. П. Демидов, Ю. А. Саяпин, И. О. Тупаева, Е. В. Ветрова, М. А. Солдатов, Т. А. Красникова, А. В. Метелица, В. И. Минкин</i>	
Однореакторная сборка замещенных пирроло[2,1- <i>d</i>][1,2,5]триазепинов из <i>N</i> -алленилпиррол-2-карбальдегидов и гидразидов	235
<i>Е. А. Гыргенова, А. В. Иванов</i>	
Применение SuFEx реакции для получения производных бензоксазола	236
<i>Н. В. Даниленко, М. О. Луцук</i>	
Новое семейство высокоэнергетических полиазотных структур на основе 1,2,4-триазола	237
<i>Д. Д. Дегтярев</i>	
Новые энергоемкие полигетероциклические структуры ряда 1,2,5-оксадиазола	239
<i>И. Д. Дельцов</i>	
Синтез производных 1,4-бензодиазепин-2-онов и их потенциальных метаболитов для получения комплексов с β- и γ-циклодекстринами	240
<i>А. А. Дешевых, В. И. Павловский, А. В. Павловский, А. И. Хлебников</i>	
Изменение активности ненанесённых сульфидных катализаторов при повторном использовании в реакции гидрохлорирования 1,4-дихлорбензола	241
<i>Э. Г. Джабаров, Н. Н. Петрухина</i>	
Исследование редокс-превращений полифункциональных производных хроменоновых соединений в органических растворителях	242
<i>Р. И. Джарлкасов, Т. А. Бирюкова, М. А. Сенкевич</i>	
Исследование одностадийного процесса получения этилацетата из этанола	243
<i>В. С. Дубровский, Д. С. Головки</i>	

Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и ионов РЗМ: синтез и функциональные свойства	245
<i>Е. Р. Дудко</i>	
Модификация бетулина 4-ацетамидо-2-ацетоксибензойной кислотой	246
<i>К. А. Егоров</i>	
Исследование свойств пиридин-2-ил сульфонов в реакциях N- и O-замещения	247
<i>К. Д. Ерин, А. Н. Санжиев, Е. А. Краснокутская</i>	
Применение 3D-печати для повышения эффективности фотокаталитических реакций	249
<i>К. С. Ерохин, Е. Г. Гордеев</i>	
Разработка водорастворимой формы иодантипирина	250
<i>К. Д. Жук, В. Ю. Куксёнок</i>	
Металл-органические координационные полимеры на основе лантаноидов и иодзамещенных кислот: синтез, строение и свойства	251
<i>А. С. Загузин</i>	
Синтез оксалатных циклических диэфиров	252
<i>П. В. Замотай, Д. Л. Аветян</i>	
Получение конъюгатов галодифа с аминокислотами	253
<i>С. О. Зленко, В. Ю. Куксёнок</i>	
Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе карбо- и гетероциклов: реакции изомеризации, димеризации и расширения цикла	254
<i>О. А. Иванова, В. В. Шорохов, А. Ю. Плодухин, М. А. Бойченко, С. С. Жохов, И. В. Трушков</i>	
Синтез халконов с фрагментом пространственно-затрудненного фенола	256
<i>К. В. Ильков, А. А. Гладких</i>	
Исследование реакционной способности арендиазоний сульфонов в реакциях азосочетания	257
<i>А. В. Истигечева, Е. А. Пахомов, А. Е. Мышова</i>	
Синтез ферроцен-модифицированных конъюгатов бетулоновой кислоты	259
<i>М. В. Каверин</i>	
Исследования способов оптимизации технологии производства лекарственного препарата Ибупрофен	260
<i>Н. М. Калиниченко</i>	
Синтез новых рутенакарборанов с PPP-, PNP-, NNN-тридентатными лигандами. Структурные особенности	261
<i>А. А. Кальтенберг, А. Д. Башилова</i>	
Синтез тетрасахарида, содержащего 4-(3-азидопропоксифенильный агликон, родственный концевому участку полисахаридов микобактерий	263
<i>М. Ю. Карпенко, П. И. Абронина, Н. Н. Малышева, А. И. Зинин, Л. О. Кононов</i>	
Синтез сера-содержащих N-гетероциклических лигандов	264
<i>А. Э. Колесников, Д. О. Прима, В. П. Анаников</i>	
Флуорофоры на основе 2-азинил хиназолина: синтез и свойства	265
<i>А. Е. Копотилова, Т. Н. Мошкина</i>	
Повышение адгезии между армирующими наполнителями и эластомерной матрицей	267
<i>М. М. Копырин, А. Е. Марков, А. А. Дьяконов, С. Н. Данилова, А. Г. Туисов, Н. Н. Лазарева</i>	
Новые фотодинамические системы на основе 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона	268
<i>Т. А. Красникова, Ю. А. Саяпин, И. В. Ожогин, А. Д. Пугачев, А. А. Зантман, А. О. Буланов, И. О. Тупаева, Е. А. Гусаков, В. И. Минкин</i>	
Отходы РЕТ как сырье для производства функциональных терефталевых кислот	270
<i>С. А. Крикунова, Р. О. Гуляев, Е. А. Курцевич</i>	

Исследование реологических свойств растворов вязкоупругих поверхностно-активных веществ осцилляционным методом	271
<i>П. К. Крисанова, А. А. Филатов, К. А. Потешкина</i>	
Синтез функционализированных 1,2,4-триазепин-3-тионов на основе β -изотиоцианатокетонов	272
<i>А. С. Кувакин, А. Д. Шуталев</i>	
Синтез β -(1 \rightarrow 2)-олигоглюкозидов для исследования конформационных и иммунологических свойств полисахарида <i>B</i> бактерий <i>Brucella spp.</i>	273
<i>А. Н. Кузнецов, В. Б. Крылов, Н. Э. Нифантьев</i>	
Подходы к разработке арилсульфониевых производных как фотогенераторов кислоты. Из лаборатории в производство	275
<i>И. Е. Кузнецов, М. Е. Сидельцев, Д. С. Заморецков, А. В. Аккуратов</i>	
Синтез фотоактивируемых противоопухолевых агентов на основе синтетического порфирина и транс-комбретастатина А-4	275
<i>Н. С. Кузьмина, А. В. Нючев, В. Ф. Отвагин</i>	
Доказательство строения пиридилзамещенных 4-нитрозопиразолов с помощью ЯМР ^1H спектроскопии ...	277
<i>Ю. С. Лакина, А. С. Романченко</i>	
Разработка методов получения энергоемких солей на основе полиазотных гетероциклических ансамблей	278
<i>А. А. Ларин, Л. Л. Ферштат</i>	
Синтез пропилового эфира уксусной кислоты	280
<i>Е. А. Леванькова, О. В. Левченко</i>	
Синтез и кристаллическая структура диарилиодоний карбоксилатов	281
<i>А. И. Леднева, А. Д. Раджабов</i>	
Превращения о-фенилендиаминов в полифосфорной кислоте в присутствии бензимидазол-2-карбоновой кислоты и в ее отсутствие	283
<i>Ц. Ли, В. И. Краснов, Е. В. Карпова, И. К. Шундрин, И. Ю. Багрянская, Г. А. Селиванова</i>	
Получение и применение новых гидроксифенил(арил)иодониевых солей и их бетаинов	284
<i>А. В. Люляев, И. А. Миронова</i>	
Синтез и фотолюминесцентные свойства гетерометаллических комплексов Cu (I), Zn (II) и Mn (II) с производными фенантролина	285
<i>Ю. А. Малахова, А. С. Березин, В. А. Санникова, И. Р. Филиппов, Е. А. Якуш</i>	
Реакционная способность сиалилхлорида с незащищенной карбоксильной группой в реакциях гликозилирования	286
<i>З. З. Мамиргова, Л. О. Кононов</i>	
Синтез 1-алкил-7-нитро-5-фенил-3-пропокси-1,3-дигидро-2H-бензо[e][1,4]дiazепин-2-онов	288
<i>А. К. Маношкина, В. И. Павловский</i>	
Разработка композитных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	289
<i>А. Е. Марков, М. М. Копырин, А. А. Дьяконов, А. Г. Туисов, Н. Н. Лазарева</i>	
Синтез и люминесцентные свойства азолил-замещенных 2,1,3-бензоксадиазолов	290
<i>В. В. Матвеевская</i>	
Получение комплексов металлов платиновой группы, содержащих иодониевый центр в структуре лигандов	292
<i>Н. М. Метальникова, Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств 1-оксотриазенилпиридинов	293
<i>Н. С. Минаев, А. Н. Санжиев</i>	
Синтез и антиокислительная активность производных 2-аминотиазола с фрагментом экранированного фенола	294
<i>Р. Ш. Муминов, О. В. Примерова</i>	

Одностадийный синтез линейных олигоарабинозидов путем раскрытия ортоэфира	296
<i>И. В. Мячин, П. И. Абронина, Л. О. Кононов</i>	
Синтез 1,3-бис(фенилпропил-1)имидазолий хлорида	297
<i>А. И. Нарыкина</i>	
Синтез производных 1,3,4-тиадиазола на основе моно- и дикарбоновых кислот как синтонов для получения новых биологически активных веществ	299
<i>Т. Т. Нгуен, В. И. Павловский</i>	
Синтез пиримидилзамещенных 4-нитрозопиразолов	300
<i>Д. К. Нижибовская, Я. И. Агеев, П. С. Бобров</i>	
Деметилирование <i>p</i> -метоксифенилгликозидов под действием тиолов	301
<i>Б. Л. Новосад, Л. О. Кононов</i>	
Синтез перфторированного полиэтиленгликоля методами прямого и каталитического фторирования	302
<i>М. В. Новоселов, Д. Е. Конюхов</i>	
Синтез и применение илидов иодония на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты	304
<i>Д. М. Носков</i>	
Синтез новых производных алкалоида цитизина, обладающий противовирусной активностью	305
<i>Г. С. Ныкаш, А. М. Тажибай, А. С. Мажитов</i>	
Исследование реакционной способности галогенирования углеводов по 6-ОН положению	306
<i>Е. Е. Орачевская, Д. Л. Аветян</i>	
Планирование органического синтеза с помощью алгоритмов машинного обучения	307
<i>А. А. Орлова, Е. А. Сергеенко, К. В. Никитина, А. К. Лавриненко</i>	
Синтез 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот и металл-органических координационных полимеров на их основе	308
<i>А. В. Осипов</i>	
Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: соединения включения и люминесцентный отклик на токсичный природный полифенол	310
<i>Д. И. Павлов</i>	
Синтез новых производных тиазола с фрагментом 2,4-ди-трет-бутилфенола и их антиокислительные свойства	311
<i>Е. С. Панкратова, В. Н. Кошелев</i>	
Синтез -F, -Cl, -Br и -CF ₃ замещенных Pd/NHC комплексов и исследование их свойств	312
<i>Р. О. Паньков, Д. О. Прима, А. Ю. Костюкович, М. Е. Миняев, В. П. Анаников</i>	
Исследование строения и стабильности комплексов иридия (I) с 1,3-циклогексадиеном [Ir(chd)L] в рамках теории функционала плотности	313
<i>И. А. Подоляко</i>	
Синтез новых тиадиазолов на основе аминокислот	314
<i>С. В. Пучайкина, А. С. Байдалы, К. А. Жежиль, Е. А. Кравченко, А. М. Мақсым, Б. В. Малик, А. А. Потепнева</i>	
Синтез и кристаллическая структура бис-иодониевых солей	316
<i>А. Д. Раджабов</i>	
Лантаноидсодержащие люминесцентные координационные полимеры на основе мягкоосновных дитопных линкеров	317
<i>А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев</i>	
Координационный полимер цинка на основе 4,6-ди(1H-имидазол-1-ил)бензо[с][1,2,5]оксадиазола и терефталевой кислоты: синтез, структура и люминесцентные свойства	318
<i>В. В. Розанова</i>	
Синтез и исследование смешаннолигандных комплексов меди (II) с дифенилфосфиновой кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	319
<i>П. Е. Савиных</i>	

Синтез новых азинов на основе триптантрина	321
<i>Е. И. Самородова</i>	
Синтез и антиокислительные свойства дигидропиримидинтионов с фенольными фрагментами	322
<i>А. Д. Сергеева, Э. Р. Сабитов, О. В. Примерова</i>	
Перегруппировка Боултона-Катрицкого в ряду фуроксанилгидразонов	323
<i>В. А. Середа, Л. Л. Ферштат</i>	
Синтез адамантилзамещенных производных индолина и дигидробензофурана путем проведения внутримолекулярной восстановительной реакции Хека	324
<i>М. В. Сизова, М. А. Ашаткина, А. Н. Резников, Ю. Н. Климошкин</i>	
Синтез бутилового эфира уксусной кислоты	326
<i>Е. В. Славнов, Д. Е. Семёнов</i>	
Органокаталитические альдольные реакции γ -пирон-карбальдегидов – путь к синтезу хиральных 2,4-дигидроксикарбоновых кислот и их производных	327
<i>М. В. Смирнов, А. С. Кучеренко, С. Г. Злотин</i>	
Синтез и исследование перспектив применения сульфонамидных производных диарентиазепинонов в качестве ингибиторов карбоангидразы человека	329
<i>Д. С. Смирнова</i>	
Синтез новых NO-донорных фармакологически ориентированных гетероциклических ансамблей фуоксанового ряда	330
<i>И. А. Стеблецова</i>	
Синтез новых молекулярных строительных блоков на основе дизамещенных (тия)каликс[4]аренов для конструирования <i>d</i> - / <i>f</i> -комплексов в кристаллической фазе	332
<i>Ю. В. Стрельникова, И. Д. Шутилов, А. С. Азарков, М. В. Князева, А. С. Овсянников, Д. Р. Исламов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, П. В. Дороватовский, В. А. Лазаренко, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин</i>	
Индукцированный видимым светом катализ фотоактивными комплексами N-гетероциклических карбенов	333
<i>Я. И. Суржикова</i>	
Синтез и антиокислительные свойства тиадиазолинов с фрагментами экранированного фенола	334
<i>М. С. Сухих, В. Н. Кошелев</i>	
Синтез и сенсорные свойства лантаноидных металл-органических координационных полимеров	336
<i>Сяолин Юй</i>	
Комплексы марганца (II) с фосфинатамидами: синтез, строение, фотолюминесцентные свойства	337
<i>М. Д. Тайгина, Р. М. Хисамов</i>	
Новые комплексы Ni (II) на основе замещённых 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола	339
<i>И. О. Тупаева, О. П. Демидов, Е. В. Ветрова, Е. А. Гусаков, Т. А. Красникова, Л. Д. Попов, А. А. Зубенко, Л. Н. Фетисов, Ю. А. Саяпин, А. В. Метелица, В. И. Минкин</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств оксимов на основе производных изатина	340
<i>А. В. Уваров</i>	
Полиазотные гетероциклические системы: методы синтеза и реакционная способность	341
<i>Л. Л. Ферштат, Д. М. Быстров, Ф. Е. Тесленко, С. А. Каралаш</i>	
Синтез и прогнозирование <i>in silico</i> спектров биологической активности нового миорелаксанта из группы бис-четвертичных аммониевых солей	343
<i>И. М. Фицев, Э. Н. Якупова, В. Г. Урядов, Р. М. Асланов, М. С. Хакимов, Ф. А. Бекмуратова, Е. И. Фицева</i>	
Разработка нанесенных металлических катализаторов для реакций гидрирования – дегидрирования полициклических углеводородов как основа хранения химически связанного водорода	344
<i>Е. Д. Френкель, Е. А. Мартыненко, С. В. Востриков</i>	

Новые «DES-подобные» эвтектики и их использование в синтезах биологически активных веществ	345
<i>Е. В. Ховренко, В. Ю. Баула, В. С. Сеник</i>	
Тетразолы как строительный блок для создания высокоэнергетических гетероциклических ансамблей	347
<i>Д. А. Чаплыгин</i>	
Применение реакции Губена-Гёша в синтезе имидотиоэфиров ароматических карбоновых кислот	348
<i>Е. А. Чувев</i>	
Новые хромено[2,3-с]пирролы, синтезированные путем внутримолекулярного захвата карбена родия (II)	349
<i>Е. Г. Чупахин, Г. П. Кантин, Д. В. Дарьин, М. Ю. Красавин, А. Е. Бердникова</i>	
Синтез 1-[3-(адамантан-1-ил)аллил]- и 1-[2-(адамантан-1-ил)аллил]-1,2,3,6-тетрагидропиридинов	351
<i>В. А. Шадрикова, А. П. Калмыкова</i>	
Синтез фуру- и тиеноизоиндолкарбоновых кислот, конденсированных с карбоциклическим каркасом	352
<i>Е. Р. Шелуха, Е. Д. Яковлева, В. Е. Опришко</i>	
Построение 2H-1,2,3-триазол-1-оксидов методом электрохимического окисления	353
<i>А. Д. Шуваев, К. Ю. Титенкова</i>	
Применение галогенной связи в контроле кристаллической структуры нитронил-нитроксильных радикалов	355
<i>М. К. Шуриков</i>	
Синтез эпоксиизоиндолов, содержащих (тио, селено)мочевинный фрагмент, с помощью реакции IMDAF	357
<i>Д. М. Щевников, Д. Ф. Мерцалов, Л. В. Ловцевич</i>	
Синтез и исследование новых азокрасителей на основе аминотиазолов	358
<i>В. Ю. Эрзямкина, Ю. В. Пахомова, С. К. Тусупова</i>	
Восстановительные превращения 11H-индено[1,2- <i>b</i>]-хиноксалин-11-она с целью получения новых биологически активных соединений	359
<i>Е. А. Юнгблудт, А. Р. Коврижина</i>	
Изучение влияния инкапсуляции на кинетику окисления катехинов зеленого чая кислородом воздуха	361
<i>М. Д. Яновский</i>	
СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	362
Электрохимические системы для исследования цитохром P450-зависимого метаболизма лекарственных препаратов: современное состояние и перспективы	362
<i>А. В. Кузиков, Р. А. Масамрех, Т. А. Филиппова, В. В. Шумянцева</i>	
Зеленые индексы в аналитической химии	363
<i>А. Ю. Шишов</i>	
Вольтамперометрическое определение антибиотиков фторхинолонового ряда с помощью сенсора на основе функционализированного фуллерена	364
<i>И. А. Абрамов, С. И. Гайнанова</i>	
Физико-химические аспекты экстракционного разделения РЗЭ из растворов переработки апатитового концентрата	365
<i>Д. А. Алферова</i>	
Раскрытие потенциала пленок PEDOT : PSS: Влияние природы добавок на электрохимические свойства	366
<i>Р. В. Апраксин</i>	
Изучение спектральных свойств производных 1,4-нафтохинона	368
<i>Н. В. Асеева, М. В. Липских</i>	
Применение ПММ и ПММ-Au ⁰ для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения глюкозы	369
<i>О. А. Баженова</i>	

Очистка нефтезагрязненных сточных вод доломитовой мукой	370
<i>Д. С. Бельгибаева, Г. А. Лепесбаева, Ш. С. Амерханова, Р. М. Шляпов</i>	
Определение ретинола пальмитата и токоферола ацетата в липидных микрокапсулах для косметических средств методом ВЭЖХ	371
<i>Е. А. Беспалова</i>	
Оценка содержания и зрелости органического вещества пород баженовской свиты методом ИК-спектроскопии	373
<i>С. М. Болотская, Н. Г. Таныкова</i>	
Исследование изменения концентрации хлоралюминатных ионов методом КР-спектроскопии in situ при катодной поляризации Al электрода	374
<i>А. В. Бороздин, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин</i>	
Изучение равновесных условий гидратообразования природного газа Средневилюйского газоконденсатного месторождения	375
<i>А. Р. Бубнова, В. К. Иванов, И. К. Иванова, А. С. Портнягин, Л. П. Калачева</i>	
Физико-химическое исследование частиц угольной пыли и их влияния на живой организм	377
<i>Е. С. Бухарова, А. Р. Цыганкова, Е. Б. Логашенко, Р. Х. Дженлода</i>	
Разработка методики количественного определения основных вторичных связей в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах	378
<i>Р. Р. Власов</i>	
Анализ трансформаторных масел методом ИК-спектроскопии	379
<i>А. С. Гаджиева, В. М. Муратова, П. Р. Семенюк</i>	
Вольтамперометрический сенсор на основе гибридного материала тритерпеноид-оксид графена для хирального определения пропранолола	380
<i>С. И. Гайнанова, И. А. Абрамов</i>	
Особенность методики оценки качества хирального модификатора на основе разности $E_{Red/Ox}$ его энантиомеров	381
<i>И. И. Галимов, И. В. Вакулин, Р. А. Зильберг</i>	
Хромато-масс-спектрометрический анализ эпикутикулярных липидов колорадского жука на разных стадиях жизненного цикла	383
<i>М. Д. Ганина</i>	
Исследования свойств глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина	384
<i>А. Д. Голикова, А. А. Смирнов</i>	
Влияние смеси анионных поверхностно-активных веществ на флотацию апатита	385
<i>А. А. Горбачева</i>	
Исследование применимости реакции азосочетания 4-нитротииофенола в качестве модельной для плазмон-индуцированных превращений	386
<i>А. Горбунова, О. В. Семёнов</i>	
Высокоэффективная жидкостная хроматография моносахаридов, меченных этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты	387
<i>Е. А. Горобец, З. В. Зыкова, А. И. Петраков</i>	
Определение хлортетрациклина гидрохлорида методом капиллярного зонного электрофореза	388
<i>А. И. Городилова</i>	
Медиаторные свойства моноаминированного и монокарбоксилированного производного фенотиазина	390
<i>А. Гусейнова, С. В. Беякова, Г. А. Евтюгин</i>	
Определение кларитромицина с помощью сенсора на основе полимера с молекулярными отпечатками, полученного методом инверсии фаз	391
<i>Д. А. Дымова, А. А. Мухамедьянова, Ю. А. Яркаяева</i>	

Царскородочное растворение упорных сплавов на основе платины и родия	392
<i>А. В. Егошина</i>	
Импедиметрический сенсор для определения гидроксильных радикалов в раковых клетках	393
<i>А. В. Еркович, Е. В. Плотников, А. П. Чернова</i>	
Электроды, модифицированные поли(трифенилметановыми красителями), для одновременного определения флавонолов и фенольных кислот	395
<i>А. С. Жупанова</i>	
Спектрофотометрическое определение титана в диоксиде	396
<i>Д. А. Загирова, А. А. Пахоменок</i>	
Дизайн чувствительного слоя на основе функционализированных фуллеренов для вольтамперометрического определения антибиотиков	397
<i>Л. Р. Загитова, И. А. Абрамов, С. И. Гайнанова</i>	
Определение Cd, Pb, Cu и Zn в волосах человека методом инверсионной вольтамперометрии	398
<i>А. В. Извекова</i>	
Электроокисление эвгенола на электроде, модифицированном поли(пирогаллоловым красным)	400
<i>А. Д. Калмыкова</i>	
Вольтамперометрическое определение Ривароксабана	401
<i>М. Карташов, Е. И. Короткова, J. Varek</i>	
Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов и мышьяка в экологических объектах г. Кемерово	403
<i>Е. А. Киликеева, И. В. Сидорова, О. Р. Гордая, В. Г. Кривошеина</i>	
Определение хлоридов в пластовой воде методом твердофазной спектрофотометрии	404
<i>К. Р. Киреева, В. Ф. Торсян</i>	
Закономерности энантиоселективного разделения стереоизомеров Leu–Phe и Leu–Leu на хиральных неподвижных фазах на основе производных хинидина	405
<i>Я. А. Климова, А. С. Барашкова, Е. Н. Решетова, Л. Д. Аснин</i>	
Изучение структурных аспектов алкилированных вердазильных радикалов, влияющих на скорость фотоинициируемого голиза	406
<i>Е. С. Ковальская</i>	
Кинетика голиза связи C–N в алкилированных вердазилах	408
<i>Ю. А. Колесникова</i>	
Нанопосиды палладия как эффективные катализаторы гидрирования алкиндиолов	409
<i>Т. А. Корнаухова, Е. А. Миленькая, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов</i>	
Исследование агрегативной устойчивости нефтяных дисперсных систем	410
<i>А. В. Косач</i>	
КР-спектроскопия in situ как новый метод кинетических исследований реакций образования азатетрациклов в водном растворе	412
<i>П. К. Криволапенко</i>	
Разработка вольтамперометрической методики определения мельдония и L-карнитина в биологических средах	413
<i>В. П. Крюковский</i>	
Сорбционные свойства производных поливинилимидазола по отношению к ионам благородных металлов	414
<i>К. Я. Кузнецова, О. Д. Якурнова, Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина</i>	
Определение оптимальных условий процесса жидкофазного окисления этиленгликоля с использованием нанометаллических катализаторов	416
<i>С. Н. Кузнецова, Е. Н. Колобова, Д. Ю. Герман</i>	

Развитие метода тонкого слоя для ЛА-ИСП-МС анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей	417
<i>В. Д. Курбатова</i>	
Исследование электрохимических свойств гормона преднизона	418
<i>М. В. Липских, А. А. Смазова</i>	
Определение S-нитрозотиолов методом вольтамперометрии	419
<i>Л. Н. Лоскутова, Е. И. Короткова, J. Barek</i>	
Экстракция Pd (II) в водных двухфазных системах с прямым анализом органической фазы на капельно-искровом спектрометре	421
<i>В. В. Максимова, А. А. Мальченкова</i>	
ДНК-сенсоры на основе нового производного фенотиазина для вольтамперометрической регистрации повреждений ДНК	422
<i>А. Н. Маланина, Ю. И. Кузин, Г. А. Евтюгин</i>	
Оптимизация условий определения содержания лантана в природном сырье различного минерального состава методом ИНАА на базе Cf-252	423
<i>Н. С. Маркин, С. И. Иванников</i>	
Техногенные сырьевые источники скандия: определение Sc нейтронно-активационным методом	425
<i>Н. С. Маркин, С. И. Иванников, Л. А. Земскова</i>	
ВЭЖХ-УФ определение акриламида в пищевых продуктах с предварительным выделением в глубокие эвтектические растворители	426
<i>У. О. Маркова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Определение фенола, дофамина и аскорбиновой кислоты с использованием электродов, изготовленных из однослойных углеродных нанотрубок	427
<i>Е. А. Мартынова, А. А. Рыскин, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, Е. В. Качина</i>	
Термодинамическое описание процессов сорбции и твердофазной экстракции редкоземельных металлов	428
<i>Ю. А. Машукова, М. А. Пономарева, А. Ю. Молотилова</i>	
Определение воды и металлов в биодизельном топливе с предварительным микроконцентрированием в глубокие эвтектические растворители	430
<i>М. А. Мелесова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Исследование фазовых равновесий жидкость – пар в системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода при атмосферном давлении	431
<i>Г. Х. Мисиков, С. В. Зарипова</i>	
Вольтамперометрическая хиральная сенсорная система для определения энантиомеров клопидогреля ...	432
<i>М. И. Назыров, С. Д. Рустамов, Ю. А. Яркаяева</i>	
Разработка методики определения остаточного содержания хлорамфеникола в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС	433
<i>Д. Ю. Некрасов, А. Е. Жедулов, А. В. Сорокин, И. В. Батов, Т. М. Сухова, Е. И. Мамедова</i>	
Хроматографическое определение меламина в молоке и молочных продуктах с использованием глубоких эвтектических растворителей	435
<i>Е. Р. Низов</i>	
Определение количественного содержания хелатных комплексов цинка, меди и марганца методом ИК-спектроскопии.	436
<i>З. Н. Никифорова, К. А. Диас Хименес, А. Ю. Хрущев, Ю. С. Орлова, Д. В. Соколова, В. Д. Гремячева, В. А. Грицюк</i>	
Разработка методики количественного определения сесквитерпеновых лактонов в растительном сырье <i>Centaurea scabiosa</i> L. (Asteraceae)	437
<i>Ю. А. Николаева, В. Э. Мамедова</i>	

Изучение закономерностей миграции и накопления химических элементов на территориях Томской и Новосибирской областях	439
<i>А. В. Обухова, А. Е. Янюк</i>	
Исследование возможности использования метода ИК-Фурье спектроскопии для технологического контроля чистоты фторсодержащих газов	440
<i>А. А. Огнева, М. И. Шачнева</i>	
Машинное обучение как перспективный подход для дизайна глубоких эвтектических растворителей	441
<i>В. С. Одегова, А. К. Лавриненко</i>	
Селективное жидкофазное восстановление карвеола из карвона на Pd / Al ₂ O ₃	442
<i>Т. Ю. Осадчая, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, А. В. Аффиневский, А. Ю. Меледин</i>	
Особенности разделения углеводородных групп тяжелого нефтяного сырья методом жидкостно-адсорбционной хроматографии	444
<i>Д. И. Панюкова, К. Осипов</i>	
Определение производных триптантрина, как перспективных лекарственных препаратов, методом флуориметрии	445
<i>С. Е. Патласова</i>	
Исследование морфологии и адсорбционных характеристик грунта г. Перми	446
<i>М. В. Першина, М. С. Самойлов</i>	
Вольтамперометрический способ определения метилпарабена	447
<i>И. В. Петришина</i>	
Разработка способа экстракции эритрозина из пищевых матриц	449
<i>Е. М. Плешак, С. М. Лещев, Л. Л. Бельшева</i>	
Амперометрическое детектирование ацикловира и парацетамола на композитных электродах	450
<i>А. А. Поздняк, А. В. Гедмина, И. А. Челнокова, Е. А. Латыпова, Л. Г. Шайдарова</i>	
Определение инсектицида амитраз в меде с использованием жидкость-жидкостной экстракции и метода тандемной хромато-масс-спектрометрии	451
<i>А. Г. Полоневич, С. М. Лещев, Л. Л. Бельшева</i>	
Новый подход к пробоподготовке декоративной косметики при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии	453
<i>С. А. Поселенкова</i>	
Исследование эффективности разделения системы <i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -бутилформиат с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина	453
<i>А. А. Смирнов, А. Д. Голикова</i>	
Определение карбофурана в цитрусовых продуктах методом вольтамперометрии	454
<i>А. Н. Соломоненко, А. В. Саломатова</i>	
Теоретическое исследование структуры и фотофизики перспективных бис(арилиден)циклоалканонов	456
<i>Р. О. Старостин, А. Я. Фрейдзон, С. П. Громов</i>	
Закономерности сорбции сульфопроизводных гидроксо- и amino-нафталина на аминированном кремнеземе	457
<i>А. А. Тимофеева</i>	
Образование перекисных соединений при фотокаталитическом разложении воды с использованием супердиспергированных наноконкомпозитных катализаторов на основе TiO ₂	458
<i>Т. Р. Фазлиев</i>	
Атомно-абсорбционное определение Ag и Au в суспензиях с сорбционным концентрированием на углеродных наночастицах	460
<i>А. О. Фролова, А. В. Волженин, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин</i>	
Сорбционное концентрирование и определение красителя хинолинового желтого с использованием модифицированных неорганических оксидов	461
<i>Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко</i>	

Экстракционное разделение смеси соляной и серной кислот при помощи анионообменного экстрагента Aliquat 336	462
<i>О. В. Черемисина, А. Т. Федоров, А. Ю. Молотилова</i>	
Разработка биоаналитической методики количественного определения PAV-0056 в плазме крови человека методом ВЭЖХ/МС	464
<i>Е. Е. Чеченина, К. Е. Кожуховский</i>	
Разработка количественной методики определения органического вещества в породах методом ИК-спектроскопии	465
<i>Е. С. Чудова, Н. Г. Таныкова, О. С. Сутормин</i>	
Температура и энтальпия плавления бромида эрбия (III)	466
<i>Е. Г. Чумачкова, Ю. В. Бендре</i>	
Разработка методики вольтамперометрического определения серотонина в растительном сырье	468
<i>А. Д. Шалаева, Е. В. Михеева</i>	
Исследование возможности определения примесей в высокочистых фторсодержащих газах методом газовой хроматографии	469
<i>М. И. Шачнева, А. А. Огнева</i>	
Исследование механизмов люминесценции соединений на основе имидазола, демонстрирующих фотоперенос протона: влияние агрегатного состояния, расширения π-системы лиганда и координации ионов цинка (II)	470
<i>Н. А. Шеховцов</i>	
Экстракционное извлечение соединений серы из нефти и её фракций глубокими эвтектическими растворителями	472
<i>М. Э. Шнайдер, А. Ю. Шишов</i>	
Разработка методов экстракции веществ бересты дальневосточной черёмухи	473
<i>А. Ю. Яговкин, К. Б. Кривцова, В. Е. Тарасов</i>	
Влияние механоактивации на кинетику окисления циркония	474
<i>Л. Д. Ягудин, М. С. Драник, А. А. Пономарчук</i>	
Получение поливинилформаль-тиомочевинных сорбентов для концентрирования платиновых металлов	476
<i>Ю. В. Якукина</i>	
Сенсорные платформы на основе полиарилефталидов с молекулярными отпечатками для определения антибиотиков	477
<i>Ю. А. Яркаяева, Д. А. Дымова, Я. Р. Абдуллин</i>	
ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ	
ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ.....	479
Хиральные вольтамперометрические сенсоры: от истоков к перспективам	479
<i>Р. А. Зильберг, А. В. Шабли, М. А. Сычева</i>	
Создание метода метаболомного скрининга с использованием монолитных колонок на основе 1-винил-1,2,4-триазола	480
<i>А. Д. Рогачев, Н. В. Басов, Ю. С. Сотникова, Ю. В. Патрушев, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
МИП-сенсор на основе восстановленного оксида графена и полиарилефталиды для определения линкомицина	481
<i>Я. Р. Абдуллин, Д. А. Дымова, Ю. А. Яркаяева</i>	
Получение белковых конъюгатов на основе инвертазы для задач иммунохимии	483
<i>А. В. Азарова, Е. И. Михневич, Е. В. Дорошко</i>	
Определение Телмисартана in vitro	484
<i>М. М. Алексеева</i>	

Особенности технологии аэрогеля на основе бактериальной целлюлозы	485
<i>А. И. Аленина, В. Н. Смирнова, В. Ю. Сенченков</i>	
Фенольный состав малины в зависимости от места произрастания	486
<i>О. О. Бабич, В. В. Ларина, А. Х. Бахтиярова</i>	
Метаболомные исследования цельной крови мышей для оценки фармакологических эффектов новых гипогликемических средств методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием монолитной колонки на основе 1-винил-1,2,4-триазола	487
<i>Н. В. Басов, А. Д. Рогачев, Е. В. Гайслер, М. В. Хвостов, С. О. Куранов, Д. А. Понькина, О. А. Лузина, Ю. С. Сотникова, Ю. В. Патрушев, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
Амиды дитерпеновых кислот как потенциальные агенты для терапии метаболического синдрома	489
<i>М. Е. Блохин, С. О. Куранов, М. В. Хвостов, О. А. Лузина, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
Оценка <i>in vitro</i> новых таргетных терапевтических препаратов на основе affibody, нацеленных на рецептор HER-2	490
<i>В. В. Боденко</i>	
Определение содержания дубильных веществ в листьях и ветках облепихи крушиновидной	491
<i>А. С. Бондаренко, А. П. Чернова</i>	
Наносенсор для колориметрического определения глюкозы в биологических жидкостях	493
<i>С. К. Брагина</i>	
Методика определения сравнительной кинетики растворения для оценки качества лекарственного препарата	494
<i>Н. А. Браун</i>	
Получение и исследование гидрогелевого материала с антибактериальными свойствами, содержащего Грамицидин С	495
<i>И. С. Ватлин</i>	
Исследование влияния электроформованных скаффолдов, функционализированных магнитными наночастицами, на фенотип фибробластов и мезенхимальных стволовых клеток человека	497
<i>М. Ю. Ведяшкина, Е. В. Сухинина</i>	
Исследование пространственной структуры полисахаридного комплекса <i>Saussurea salicifolia</i> L.	498
<i>Е. И. Гулина, А. В. Зыкова, В. Э. Мамедова</i>	
Определение флавоноидов методом ВЭЖХ в ворохе облепихи крушиновидной	499
<i>А. А. Гуренкова, А. П. Чернова</i>	
Изучение фотосенсибилизирующей активности производных алкилированных вердазилов на опухолевых клетках <i>in vitro</i>	500
<i>Е. В. Деревянкина, Е. С. Ковальская, Е. В. Степанова, Е. В. Плотников</i>	
Сравнительное изучение биологической активности фотонного и нейтронного ионизирующего излучения на опухолевых культурах <i>in vitro</i>	502
<i>А. Г. Дрозд, М. С. Третьякова, Е. В. Плотников</i>	
Исследование фотозащитных свойств экстрактов галобактерий <i>Halobacterium Salinarum</i>	503
<i>М. Ю. Егоренко, М. О. Старовойтова, И. Н. Гороховская</i>	
Разделение стереоизомеров дипептидов на цвиттерионных хиральных неподвижных фазах	504
<i>Д. И. Зиганшина, Я. А. Климова, Е. А. Морева, А. С. Барашкова, Л. Д. Аснин</i>	
Синтез, идентификация и очистка α,β -аминопроизводных урсоловой кислот	506
<i>З. В. Зыкова, Е. А. Горобец, В. Э. Мамедова</i>	
Разработка биорезорбируемого нанокомпозита на основе Fe, наполненного лекарственными препаратами	507
<i>В. А. Иванюк, А. С. Ложкомоев, С. О. Казанцев, А. П. Чернова</i>	
Комплексная экстракционно-каталитическая переработка коры ели	508
<i>В. А. Ионин, А. С. Казаченко, М. Ю. Белаш, В. В. Сычев, О. П. Таран</i>	

Сравнение активности лектинов штаммов черного аспергилла AM1 и AM2	509
<i>С. В. Клементьев, А. З. Миндубаев</i>	
Исследование системы доставки микроРНК на основе твердых липидных наночастиц in vitro	510
<i>Е. М. Красникова, К. В. Невская</i>	
Электрохимические ДНК-сенсоры на основе дендримеров на макроциклическом ядре	512
<i>Т. Н. Куликова, Г. А. Евтюгин, П. Л. Падня, И. И. Стойков</i>	
Методика определения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола в плазме крови крыс методом ВЭЖХ–МС/МС и ее приложение к анализу реального объекта	513
<i>А. П. Лакеев</i>	
Антиоксидантный и противомикробный потенциал экстрактов растений семейства Бобовые	514
<i>В. В. Ларина, И. А. Лаврентьева, С. А. Сухих</i>	
Разработка электрохимического иммуносенсора для определения золотых меток конъюгатов	515
<i>Д. В. Логунова</i>	
Исследование высвобождения антибактериального компонента из мази с наночастицами серебра, диспергированными в матрице гуминовых веществ	516
<i>А. А. Митина, Д. А. Михалёв, А. И. Петраков</i>	
Методика количественного определения противовирусного агента гинсамида и исследование его фармакокинетики при различных способах введения	518
<i>А. Г. Немолочнова, А. Д. Рогачев, О. П. Сальникова, А. С. Соколова, О. И. Яровая, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
Исследование фармакокинетики ингибитора Tdp1 на основе усниновой кислоты для лечения карциномы легких Льюис у мышей в комбинации с топотеканом	519
<i>А. А. Охина, Т. Е. Корниенко, А. Д. Рогачев, О. А. Лузина, Н. А. Попова, В. П. Николин, А. Л. Захаренко, Н. С. Дырхеева, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов, О. И. Лаврик</i>	
Влияние физико-химических аспектов на степень извлечения канамицина из образцов мяса и субпродуктов при анализе методом ИФА	520
<i>А. Д. Прийма, И. С. Нестеренко, К. А. Бакай, В. А. Сафронова</i>	
Изучение влияния органических солей лития на биотехнологические объекты	522
<i>Д. С. Пухнянская, А. П. Чернова</i>	
Байесовские методы предсказания липофильности малых органических соединений	523
<i>Б. И. Пякилля</i>	
Одноразовые технологии в биотехнологическом производстве фармацевтической субстанции антибиотика гризеофульвина	524
<i>Е. А. Руденская</i>	
Определение вальнемулина методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа в продукции животного происхождения	525
<i>В. А. Сафронова, И. С. Нестеренко, А. Д. Прийма, К. А. Бакай</i>	
Исследование продуктов окислительной деполимеризации нефракционированного гепарина методом капиллярного электрофореза	526
<i>И. Д. Угрюмова, Е. И. Сметанина</i>	
Оценка специфичности и процессинга таргетного агента на основе ^{99m} Tc и варианта DARPIn G3 на опухолевых культурах in vitro	528
<i>А. С. Фоминых, Ф. Ш. Юлдашева</i>	
Исследование модифицированных арендиазониевыми солями гидрогелей из альгината	529
<i>Е. А. Хан</i>	
Изучение влияния органических солей лития на бактерии <i>Lactobacillus fermentum</i>	530
<i>А. В. Чижова, А. В. Шестакова, Д. С. Пухнянская, А. П. Чернова</i>	

Потенциал нового молекулярного конъюгата на основе фотосенсибилизатора Хлорина е6 в области Х-лучевой терапии	531
<i>О. В. Шевченко</i>	
Оценка нового технеций-99м содержащего радиохимического соединения на основе каркасных белков с хелатными группами	533
<i>Ф. Ш. Юлдашева, Г. Е. Янович, А. С. Фоминых</i>	
Биоортогональная электронно-обращенная реакция Дильса-Альдера как способ создания таргетной системы доставки фотосенсибилизатора хлорина-е ₆ в опухолевые клетки	534
<i>П. Янкович, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	536

Сибирский химический симпозиум. СХС-2023

ENERGY OF CHEMICAL BONDS AS A DRIVING FORCE FOR ORGANIC REACTIONS: MOLECULAR SPRINGS, STEREOELECTRONIC FRUSTRATION, AND ELECTRON UPCONVERSION

Igor V. Alabugin

Department of Chemistry and Biochemistry
Florida State University, Tallahassee, FL, 32306-4390

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences
420088, Russia, Kazan, Akad. Arbuzov st. 8, ialabugin@fsu.edu

Molecules store energy and, as bonds are formed and broken, every chemical process can either store or release energy. This talk will discuss practical ways for incorporating this common knowledge into reaction design and in searching for new physical phenomena.

After outlining the interplay of kinetics with thermodynamics and the special role of weak bonds in catalysis, I will discuss how much energy can one store in common functional groups, introduce the familiar textbook functionalities that accumulate more energy than an excited state, and show how O–O bonds can rival C–C bonds as building block for creating complex polycyclic organic molecules.

I will show that the key to in controlling the flow of energy in chemical reactions is in using unique stereoelectronic features of each functionality and in coupling unfavorable and favorable elementary steps in a chain of chemical transformations.

In the final part, I will introduce the phenomenon of electron upconversion, a counterintuitive way to transform weak reductants into strong reductants in a thermodynamically favorable fashion. Such processes enable electrocatalytic transformations where a single electron can drive multiple catalytic cycles.

References

1. *Alkyne Origami: Folding Oligoalkynes into Polyaromatics*. I. V. Alabugin, E. Gonzalez-Rodriguez. *Acc. Chem. Res.*, 2018. – 51. – 1206.
2. *Stereoelectronic Power of Oxygen in Control of Chemical Reactivity: the Anomeric Effect is not Alone*. I. V. Alabugin, L. Kuhn, M. G. Medvedev, N. V. Krivoschapov, V. A. Vil', I. A. Yaremenko, P. Mehaffy, M. Yarie, A. O. Terent'ev, M. A. Zolfigol. *Chem. Soc. Rev.*, 2021. – 50. – 1025.
3. *Marriage of Peroxides and Nitrogen Heterocycles: Selective Three-Component Assembly, Peroxide-Preserving Rearrangement, and Stereoelectronic Source of Unusual Stability of Bridged Azaazonides*. I. A. Yaremenko, Y. Y. Belyakova, P. S. Radulov, R. A. Novikov, M. G. Medvedev, N. V. Krivoschapov, A. A. Koryukov, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – 143. – 6634–6648.
4. *Testing the Limits of Radical-Anionic CH-Amination: a 10-Million-Fold Decrease in Basicity Opens a New Path to Hydroxyisoindolines via a Mixed C-N/C-O-Forming Cascade*. Q. Elliott, G. Gomes, C. J. Evoniuk, I. V. Alabugin, *Chem. Science*, 2020. – 11. – 6539.
5. *Upconversion of Reductants*. M. A. Syroeshkin, F. Kuriakose, E. A. Saverina, V. A. Timofeeva, M. P. Egorov, I. V. Alabugin. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019. – 58. – 5532.

SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY OF HYBRID MATERIALS

M. A. Kalinina

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
119771, Moscow, Leninskiy pr., 31 b4, kalinina@phych.ea.ru

Supramolecular self-assembly at interfaces is a powerful tool for integrating organic and inorganic compounds into hybrid nanostructures for a number of potentially useful applications such as sensing membranes, photoactive surface coatings, charge transferring layers, catalysis and photocatalysis. The synergy of interactions between organic and inorganic components due to the charge/energy exchange processes in hybrid structures may lead to the enhancement of properties or even to the emergence of new physical and chemical effects in these materials.

Several strategies exploiting interfacial self-assembly for rationalizing the design of planar and porous dispersed nanohybrids will be discussed. One-step integration at the air-water interface as well as liquid-interface epitaxy method are applied

for fabrication of multifunctional ultrathin planar hybrids and surface-attached SUROMFs for photo-voltaic applications (see Figure). Colloidal synthesis in hydrosols and Pickering emulsions is a tool for structuring new hybrid catalysts comprising potent chromophores such as porphyrins. Integration of zinc porphyrins with layered rare earth hydroxides gives symbiotic (i.e., mimicking symbiotic behavior) catalysts as artificial enzymes [2], whereas their hybrids with graphene oxide exhibit the ambivalent photocatalytic properties in aqueous media [3]. These strategies are broadly useful for advancing fabrication of hybrid nanomaterials toward ecology friendly and resource-saving technologies.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant № 23-73-00095).

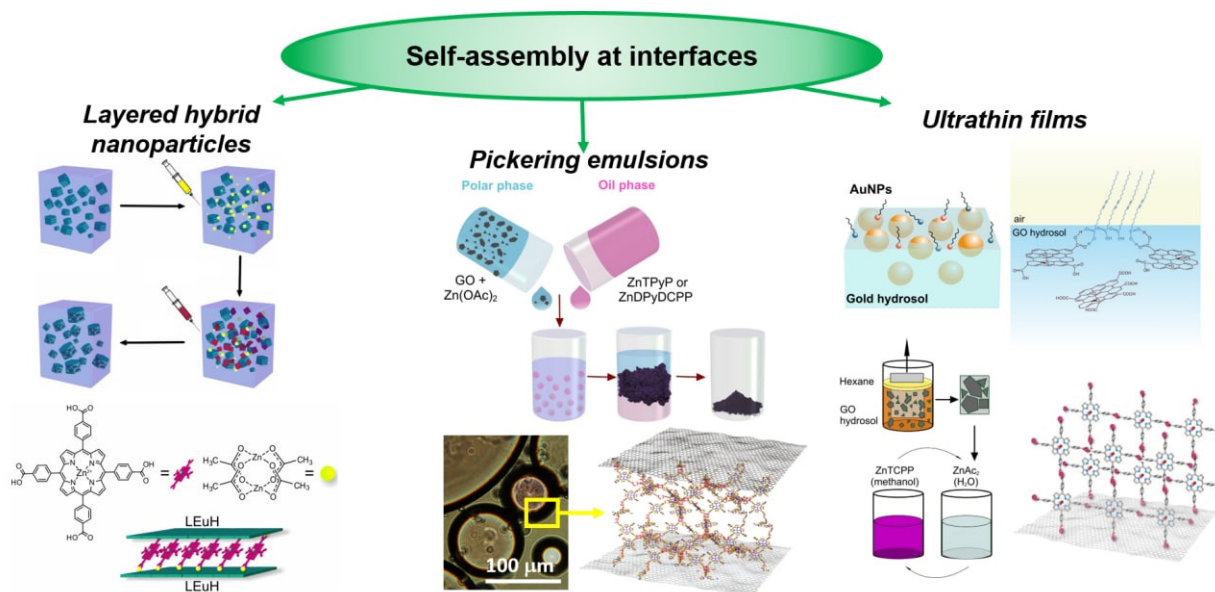


Fig. 1.

References

1. Antipin I. S., Alfimov M. V., Arslanov V. V., Burirov V. A., Vatsadze S. Z., Voloshin Y. Z., ... & Yakimova L. S., *Russ. Chem. Rev.*, 2021. – 90. – 895.
2. Sokolov M. R., Enakieva Y. Y., Yapyrintsev A. D., Shiryayev A. A., Zvyagina A. I., & Kalinina M. A., *Adv. Func. Mater.*, 2020. – 30. – 2000681.
3. Nugmanova A. G., Safonova E. A., Baranchikov A. E., Tameev A. R., Shkolin A. V., Mitrofanov A. A., ... & Kalinina M. A., *Appl. Surf. Sci.*, 2022. – 579. – 152080.

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

П. А. Абрамов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр-кт. Акад. Лаврентьева 3, abramov@niic.nsc.ru

В современной координационной химии исследования каскадов реакций самосборки, молекулярной самоорганизации и специфического молекулярного распознавания играют важнейшую роль. Понимание первичных взаимодействий, регулирующих построение молекулярных компонентов, и активное управление ими являются ключевыми параметрами контроля иерархической сборки простых строительных блоков для создания многофункциональных материалов. Такие объекты важны для реализации таких научных проектов как, например, индустриализация естественных процессов преобразования энергии (создание фотосинтезирующих систем большой эффективности), эффективная переработка биомассы, или деструкция загрязняющих веществ. В природе активные компоненты биохимических процессов пространственно разделены для обеспечения максимальной эффективности передачи энергии, обмена электронами или каталитических превращений.

В контексте методов супрамолекулярной химии полиоксометаллаты (ПОМ) имеют ряд

преимуществ (стабильность, равномерное распределение заряда по большой поверхности, способность к образованию большого количества водородных связей и т. д.) для сборки в иерархически упорядоченные материалы как через сильные ковалентные или ионные, так и через слабые взаимодействия. Изучение процессов самосборки с использованием новых строительных блоков на основе ПОМ открывает доступ к неизвестным на сегодняшний день сложным структурам с интересными химическими, электрохимическими, оптическими, магнитными, контрастными, каталитическими и т.д. свойствами. В настоящем исследовании решается комплекс проблем, связанный, как с обогащением фундаментальных научных знаний о самоорганизации неорганических молекул в водных растворах, так и с изучением возможностей использования полученных комплексов в качестве активных компонентов водорастворимых материалов для МРТ/КТ, катализаторов (фото и электрокатализ), новых магнитных и люминесцентных материалов.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ПОЛИГАЛОГЕНИДОВ И ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С. А. Адонин

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр-кт Лаврентьева, 3, adonin@niic.nsc.ru

Способность галогенидных комплексов (как гомо-, так и гетеролигандных) к образованию супрамолекулярных ассоциатов с ди- или полигалогенами посредством галогенной связи (ГС) известна на протяжении многих лет. В последние годы эта область переживает рост интереса

к ней. В докладе будут представлены результаты работы нашего коллектива в этой сфере [1–7] – новые полигалоген-галогенометаллаты элементов 14–16 групп, а также новые супрамолекулярные производные интергалогенидов высоковалентного иода.

Список литературы

1. Korobeynikov N. A. et al. // *Inorganics*, 2023. – V. 11. – № 25.
2. Korobeynikov N. A. et al. // *Molecules*, 2022. – V. 27. – № 8487.
3. Korobeynikov N. A. et al. // *Mend. Commun.*, 2022. – V. 32. – P. 786–788.
4. Korobeynikov N. A. et al. // *Molecules*, 2022. – V. 27. – № 5355.
5. Korobeynikov N. A. et al. // *Polyhedron*, 2022. – V. 222. – № 115912.
6. Korobeynikov N. A. et al. // *Molecules*, 2022. – V. 27. – № 3859.
7. Korobeynikov N. A. et al. // *CrystEngComm.*, 2022. – V. 24. – P. 3150–3152.

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Москва, Ленинский проспект 47, val@ioc.ac.ru

Стремительный рост объема накапливаемых экспериментальных данных, сложность соотношения явлений на молекулярном и наноразмерном уровнях и необходимость качественно нового скачка в разработке новых химических технологий обуславливают активное внедрение алгоритмов искусственного интеллекта в химические исследования. На примере конкретных химических задач, в настоящем докладе

рассматриваются актуальные тенденции в развитии практических приложений алгоритмов искусственного интеллекта для создания высокоактивных катализаторов [1, 2], анализа спектральных данных [3] и понимания механизмов формирования и функционирования микро- и нано-размерных систем [4, 5].

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 22-13-00247.

Список литературы

1. Galushko A. S., Boiko D. A., Pentsak E. O., Eremin D. B., Ananikov V. P. "Time-Resolved Formation and Operation Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling", *J. Am. Chem. Soc.*, 2023. – *asap*. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>.
2. Eremin D. B., Galushko A. S., Boiko D. A., Pentsak E. O., Chistyakov I. V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2022. – 144. – 13. – 6071–6079. – <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>.
3. Boiko D. A., Kozlov K. S., Burykina Yu. V., Ilyushenkova V. V., Ananikov V. P. "Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning", *J. Am. Chem. Soc.*, 2022. – 144. – 32. – 14590–14606. – <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>.
4. Boiko D. A., Pentsak E. O., Cherepanova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. "Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials", *Chem. Sci.*, 2021. – 12. – 7428–7441. – <https://doi.org/10.1039/D0SC05696K>.
5. Kashin A. S., Boiko D. A., Ananikov V. P. "Neural Network Analysis of Electron Microscopy Video Data Reveals the Temperature-Driven Microphase Dynamics in the Ions/Water System", *Small*, 2021. – 2007726. – <https://doi.org/10.1002/sml.202007726>.

ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ И ТРИАРИЛМЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БИОМОЛЕКУЛ

Е. Г. Багрянская

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Новосибирск, Просп. Акад. Лаврентьева 9, egbagryanskayav@nioch.nsc.ru

Метод импульсной дипольной ЭПР спектроскопии широко применяется для исследования структуры и функций биологических молекул – протеинов и нуклеиновых кислот [1]. Метод основан на применении специальных импульсных последовательностей PELDOR, DEER, SIFTER, которые позволяют измерять нанометровые расстояния между спиновыми метками, селективно введенными в биомолекулы. В качестве спиновых меток применяются нитроксильные

и триарилметильные радикалы, а также комплексы гадолиния и меди. Недавно в НИОХ СО РАН нами разработан и создан импульсный ЭПР спектрометр с высокой чувствительностью и рекордным временным разрешением [2]. В докладе приведен обзор работ с участием НИОХ СО РАН в области применения спиновых меток на основе триарилметильных [3, 4] и стереозамещенных нитроксильных радикалов [4, 5] для исследования комплекса рибосом человека и РНК,

моделирующих трансляцию [6], мембранных комплексов транспорта колабумина [7] и исследования процессов проникновения неструктурированных белка RL2 в клетки рака легкого [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-14-00219.

Список литературы

1. Schiemann D.; Heubach C. A.; Abdullin D.; Katrin Ackermann K.; Azarkh Elena G. Bagryanskaya et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – 143. – 17875.
2. Isaev N., Melnikov A, et al. *J.M.R.O*, 2023. – 14–15. – 100092.
3. Торьмиев В. М.; Е. Г. Багрянская, Е. Г.; Известия Академии наук. Серия химическая, 2021. – № 12. – 2278.
4. Asanbaeva N., Sukhanov, Dobrynin S. et. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022. – 24. – 5982.
5. Dobrynin S. Usatov M., et.al. *Molecules*, 2021. – 26 (19). – 5761.
6. Bulygin K. N.; Timofeev I. O.; Malygin A. A.; et al.; *Comput. Struct. Biotechn. J.*, 2021. – 19. – 47026.
7. Joseph B.; Ketter S.; Gopinath A.; Rogozhnikova O.; Trukhin D.; et al. *Chem.- A Europ. Journ.*, 2021. – 27. – 2299.
8. Ovcherenko S. S.; Chinak O.A.; Chechushkov A. V. 29.; Dobrynin, S.A. et al.; *Molecules*, 2021. – 26. – 5442.

ТЕТРЕЛЬНЫЕ СВЯЗИ И ДРУГИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Е. В. Барташевич¹, В. Г. Цирельсон^{1,2}

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл. 9, bartashevichev@susu.

Тетрельные связи играют важную роль при взаимодействиях атомов углеродных материалов с нуклеофильными фрагментами адсорбата [3], полярными кислородными группами полимеров, входящих в состав композитных материалов. Термин тетрельная связь (TtV) используется для обозначений нековалентных взаимодействий, в которых атомы 14-й подгруппы Периодической таблицы им. Д. И. Менделеева предоставляют свою субатомную электрофильную область для связывания с электрон-избыточным фрагментом. Формирование терминологии, позволяющей систематизировать нековалентные связи и их признаки, является сложным и длительным процессом, и на данный момент времени пребывает в фазе интенсивного развития. Определение галогенной связи [1] сформулировано в 2013 г. Построенное по аналогии определение халькогенной связи увидело свет в 2019 г. [2]. Особенности атомов подгруппы азота и углерода состоят в том, что диапазон существования формируемых ими типичных, подвижных электростатикой, нековалентных связей значительно сужен. Это связано, во-первых, с нарастающими

стерическими препятствиями, ограничивающими слабые взаимодействия; во-вторых, с координационными особенностями, приводящими к сильному связыванию, приближающемуся к ковалентному. Возникает фундаментальная проблема: требуется определить границы существования типичной тетрельной связи, удовлетворяющей тенденции формулировок типичных нековалентных связей, именуемых по номеру подгруппы Периодической таблицы.

Развиваемая нами методология моделирования многокомпонентных химических соединений и материалов, включает анализ химических связей на уровне свойств электронной плотности и базируется на неорбитальной квантовой кристаллографии [4]. Круг изучаемых объектов выходит за рамки 3D периодических кристаллических систем. В фокусе внимания могут находиться структурные модели поверхностей с двумерной периодичностью; подложки, взаимодействующие с аналитом; сорбционные комплексы и другие системы, для которых невозможны прямые оценки экспериментальной электронной плотности. Применяются также

времязатратные высокоточные оценки электронных характеристик на основе орбитальных квантово-химических подходов. Кроме того, наши подходы опираются на методы, связанные с инструментарием, широко используемом в хемоинформатике. Поиск количественных взаимосвязей между полезными физико-химическими свойствами и особенностями электронной структуры, а также построение математических прогностических моделей является важной составляющей развиваемой методологии.

Нами проанализированы два разных типа дефектов – вакансии и замещение атомом Si позиций в графене, перемещающихся вдоль скелета модели полимера на основе диглицидилового эфира бисфенола А, адсорбированного на поверхности графена. Такие дефекты моделировались с наложением 2D-периодических граничных условий с использованием как псевдопотенциалов, так и полноэлектронных атомных

базисных наборов. Выявлена роль дефектов и их влияние на формирование типов нековалентных связей. Обнаружено, что атомы кромки дефекта вакансии избегают взаимодействия с донорами электронов в адсорбате, что приводит к разрыву C...O тетрельных связей; однако при этом нековалентные взаимодействия C...H могут усиливаться. Внедренный атом Si может формировать тетрельные связи, понижая количество взаимодействий C...H. Фермионный потенциал и особенности делокализации электронов в области дефектов объясняют происходящие изменения в связывании фрагментов диглицидилового эфира по сравнению с бездефектным графеном. Исследование полезно в задачах модификации углеродных поверхностей для регулирования процессов сорбции органических молекул и взаимодействий с полимерами.

Работа ведется в рамках проекта РНФ № 22-13-00170.

Список литературы

1. Desiraju G. R.; Ho P. S.; Kloo L.; Legon A. C.; Marquardt R.; Metrangolo P.; Politzer P.; Resnati G. & Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.*, 2013. – 85. – 1711–1713.
2. Aakeroy C. B.; Bryce D. L.; Desiraju G. R.; Frontera A.; Legon A. C.; Nicotra F.; Rissanen K.; Scheiner S.; Terraneo G.; Metrangolo P. & Resnati G. // *Pure Appl. Chem.*, 2019. – 91. – 1889–1892.
3. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. // *Crystals*, 2020. – 10. – 180.
4. Tsirelson V., Stash A., *Acta Crystallogr. Sect. B.* // 2020. – 76. – 5. – 769–778.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ [LW(CO)₂(μ-CO)···Pd(PCP)]

Н. В. Белкова, Е. С. Осипова, Е. И. Гуцул, Д. В. Седлова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, ул. Вавилова 28 стр. 1, nataliabelk@ineos.ac.ru

Установление механизмов различных процессов и управляющих ими факторов является актуальной задачей современной элементоорганической и физической химии, а её решение выводит понимание природы исследуемых явлений на новый уровень и создает фундаментальную базу для решения практических задач. В последние годы перед обществом стоит глобальная проблема перехода к экологически устойчивому производству, решение которой во многом связано с использованием водорода в качестве экологически чистого источника энергии

и реагента в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Основным преимуществом водорода является отсутствие выбросов углекислого газа при его использовании в качестве энергоносителя, поскольку в результате сгорания водородного топлива образуется вода, а основными недостатками – малая плотность и взрывоопасность, из-за чего транспортировка газообразного водорода небезопасна и малоэффективна. Одним из способов решения этих проблем является химическое хранение водорода. Среди материалов, наиболее перспективных

для этих целей, выделяют тетрагидробораты металлов (MBH_4), амин-бораны (NR_3BH_3), муравьиную кислоту и др. При этом получение водорода из этих соединений напрямую является весьма энергозатратным и требует применения катализаторов. Поэтому исследования, направленные на оптимизацию условий реакции каталитического дегидрирования этих соединений, контроль скорости реакции и селективности в распределении продуктов являются актуальными и практически важными.

Недавно нами показано, что биметаллические системы $[\text{LW}(\text{CO})_2-(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(\text{PCP})]$, образующиеся в результате реакции двух гидридов – основного $(\text{PCP})\text{Pd}(\text{H})$ ($\text{PCP} = 2,6-((t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$) и кислого $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{L} = \text{Cr}, \text{Tr}$) [1, 2], являются катализаторами дегидрирования амин-борана [3]. В отличие от известных биметаллических систем со связью металл-металл, которые действуют согласованно, расщепляя одну связь (H_2 , C-H , B-H и др.) между двумя металлами, наличие кислотного и основного металлических центров в ионных комплексах $[\text{LW}(\text{CO})_2-(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(\text{PCP})]$ запускает кооперативную активацию связей BH/NH без изменения степени окисления металлов [3]. Этот механизм аналогичен реакционной способности «фрустрированных» Льюисовых пар (FLP).

Муравьиная кислота также является бифункциональным субстратом, а комплексы $(\text{PXCYP})\text{Pd}(\mu\text{-OC})\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) – катализаторами дегидрирования

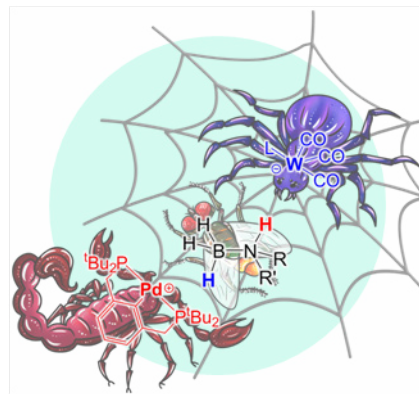


Рис. 1.

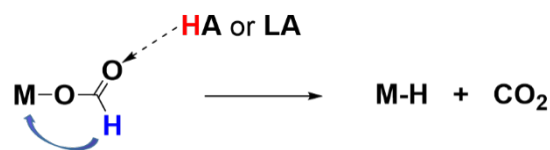


Рис. 2.

HCOOH . В данной реакции ключевую роль играет взаимодействие формиата палладия (PXCYP) $\text{Pd}(\text{OCHO})$, являющегося стационарной формой катализатора, с кислотой Брэнстеда $\text{LM}(\text{CO})_3\text{H}$ (в других случаях – с кислотой Льюиса, LA). Образование такой водородной связи запускает гидридный перенос/выделение CO_2 , являющиеся скоростью-определяющей стадией дегидрирования HCOOH .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-13-00459-П.

Список литературы

1. Levina V. A., Rossin A., Belkova N. V., Chierotti M. R., Epstein L. M., Filippov O. A., Gobetto R., Gonsalvi L., Lledós A., Shubina E. S., Zanobini F., Peruzzini M. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011. – V. 50. – P. 1367–1370.
2. Osipova E. S., Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Kirkina V. A., Titova E. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S. // *Eur. J. Inorg. Chem. T.*, 2016. – P. 1415–1424.
3. Osipova E. S., Gulyaeva E. S., Gutsul E. I., Kirkina V. A., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L. M., Belkova N. V., Filippov O. A., Shubina E. S. // *Chem. Sci.*, 2021. – V. 12. – P. 3682–3692.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИЗАЙНЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. В. Грачева

Институт химии, Санкт-Петербургский университет
e.grachova@spbu.ru

Комплексы переходных металлов, способные люминесцировать в видимом и БИК диапазоне, представляют собой чрезвычайно интересный класс функциональных соединений, так называемых люминофоров, который широко используется во многих практических областях, связанных с преобразованием и генерацией света.

Изучение свойств люминофоров в твердой фазе представляет собой не только фундаментальную задачу, но и позволяет создавать инструменты для дизайна высокоорганизованных люминесцентных молекулярных материалов.

Широкий спектр нековалентных взаимодействий (металлофильные взаимодействия, π -сте-

кинг, галогенные связи, водородные связи) и их комбинации, обусловленные природой металла, и составом и структурой лигандного окружения комплексов, отвечают за люминесцентные свойства в твердом состоянии, которые могут существенно отличаться от свойств молекул в растворе, и именно нековалентные взаимодействия играют решающую роль в процессах самосборки и самоорганизации и в инженерии кристаллов люминесцирующих молекулярных материалов[1–5].

Выражаем признательность за финансовую поддержку исследований Российскому научному фонду, грант 21-13-00052.

Список литературы

1. E. O. Abramova, A. V. Paderina, S. O. Slavova, E. A. Kostenko, E. V. Eliseenkov, S. K. Petrovskii, A. Yu. Gitlina, V. P. Boyarskiy, and E. V. Grachova, *Inorg. Chem.*, 2021. – 60. – 18715.
2. T. Eskelinen, S. Buss, S. K. Petrovskii, E. V. Grachova, M. Krause, L. Kletsch, A. Klein, C. A. Strassert, I. O. Koshevoy and P. Hirva, *Inorg. Chem.*, 2021. – 60. – 8777.
3. M. Beliaeva, A. Belyaev, E. Grachova, A. Steffen, I. Koshevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – 143. – 15045.
4. I. O. Koshevoy, V. Sivchik, A. Kochetov, T. Eskelinen, K. S. Kisel, A. I. Solomatina, E. V. Grachova, S. P. Tunik, P. Hirva, *Chem. Eur. J.*, 2021. – 27. – 1787.
5. I. D. Strelnik, V. V. Sizov, V. V. Gurzhiy, A. S. Melnikov, I. E. Kolesnikov, E. I. Musina, A. A. Karasik, and E. V. Grachova, *Inorg. Chem.*, 2020. – 59. – 244.

НОВЫЕ ГРАНИ ИЗВЕСТНЫХ РЕАКЦИЙ

А. И. Далингер¹, С. З. Вацадзе²

¹Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский пр., д. 47; zurabych@gmail.com

В настоящем докладе приводятся новые данные и предлагается новый механизм катализа реакции присоединения диэтилмалоната к β -нитростиролу. С помощью методов ЯМР-спектроскопии, включая мониторинг протекания реакции и изучение парных взаимодействий между компонентами, проведено исследование особен-

ностей протекания указанного процесса в присутствии *N*-замещенных биспидинов, в которых в качестве «репортерных» групп катализатора использованы метиленовые группы бензильного (или, в более общем случае, CH_2 -R фрагмента) заместителя. Установлено, что при использовании в реакции присоединения диэтилмалоната к

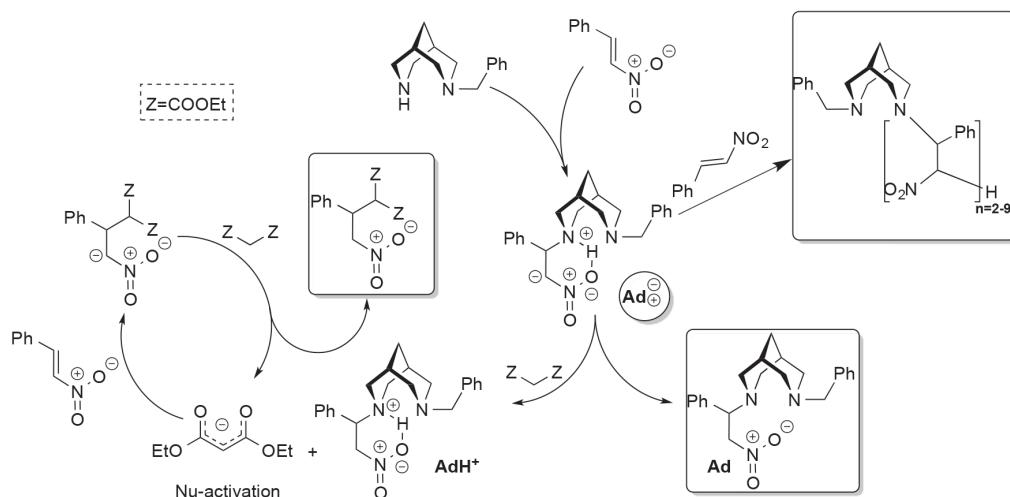


Схема 1. Предполагаемый механизм образования наблюдаемых в реакции продуктов (выделены в рамки)

β -нитростирола в качестве органокатализатора *N*-бензилбиспидина, а также ряда других N–H, N'–CH₂–R содержащих биспидинов, основному процессу образования целевого продукта присоединения сопутствует побочный процесс, приводящий к образованию олигомерных аддуктов биспидина и β -нитростирола с длиной цепи от 2 до 9 звеньев (Схема 1).

Предложенный механизм катализа реакции присоединения отличается от применяемых в литературе тем, что сам биспидин не способен, по нашему мнению, эффективно катализировать указанный процесс, и роль реального катализатора играет первичный продукт присоединения N–H группы биспидина к одному из реагентов – нитростирола (обозначен как **Ad⁺** на Схеме 1).

Мы заявляем, что основности биспидина недостаточно для депротонирования диэтилмалоната (хотя определенные супрамолекулярные взаимодействия между ними найдены методом ЯМР-титрования). *Каким же образом тогда может происходить данная реакция? Вот тут нам на помощь приходит необычный для данной химии аддукт биспидин-нитростирол.* Действительно, первичным продуктом этого присоединения является соответствующий карбанион, стабилизированный соседней нитро-группой (**Ad⁺**). Перепротонирование с помощью NH⁺ (внутри- или межмолекулярное; скорее всего, процесс внутримолекулярный, так как реакция происходит в толуоле в отсутствие явных переносчиков протона) приводит к образованию нейтрального аддукта (**Ad**), который мы наблюдаем в спектрах ЯМР.

С другой стороны, можно предположить, что первичный бетаин **Ad⁺** не может быстро

превратиться в нейтральный аддукт **Ad**, так как NH⁺ фрагмент оказывается стабилизирован образованием водородных связей не только с соседним атомом азота (что хорошо задокументированно в химии биспидинов), но и атомом кислорода близко расположенной нитрогруппы. В этом случае бетаин может существовать достаточно время для того, чтобы его карбанионная часть успела выступить сильным основанием для депротонирования диэтилмалоната; последний в виде карбаниона быстро присоединяется к нитростирола (супрамолекулярные комплексы между этими компонентами реакции также найдены нами) с образованием соответствующего аниона, который может протонироваться новой молекулой диэтилмалоната, давая конечный продукт реакции Михаэля и образуя новый малонатный анион; таким образом, каталитический цикл замыкается.

В этой схеме бетаин **Ad⁺** также служит C-нуклеофилом, который запускает побочную реакцию образования олигомера.

Данное исследование открывает новые возможности изучения механизмов известных реакций и служит ярким примером успешного применения мониторинга (в данном случае методом ЯМР) органокаталитической реакции с использованием «репортерной» группы, присутствующей в катализаторе.

Дополнительные доказательства существования отмеченных на Схеме 1 интермедиатов получены с помощью HRMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант 23-73-00122).

СИНТЕЗ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А. В. Журенко¹, Д. Б. Васильченко^{1,2}, Е. А. Козлова¹

¹ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, kozlova@catalysis.ru

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики [1]. Другим перспективным фотокаталитическим процессом является восстановление углекислого газа, по сути, имитирующее природный фотосинтез [2].

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных и одновременно стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43 % солнечного спектра. В последнее время больше внимание исследователей привлекает полупроводниковый полимерный материал графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$. Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для фотокаталитического разложения воды. Разрабатывают различные подходы к увеличению активности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода. Основной стратегией здесь является создание си-

стем с межфазными гетеропереходами. Широкое применение нашел синтез $g-C_3N_4$ с использованием различных темплатов для получения материалов с развитой пористой структурой [3].

Одним из распространенных методов повышения активности $g-C_3N_4$, является нанесение металлических сокатализаторов на поверхность полупроводников, что приводит к пространственному разделению электрон-дырочных пар. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы и их соединения, особенно металлы платиновой группы. Соответственно, возникает задача создания активных фотокатализаторов с низким содержанием благородных металлов, что может быть достигнуто за счет высокой дисперсности частиц сокатализатора и их взаимодействием с полупроводниковым носителем.

В предыдущих работах авторы [4, 5] получили высокоактивные фотокатализаторы на основе графитоподобного нитрида углерода со сверхмалым содержанием платины. С помощью предварительной обработки исходных реагентов был получен носитель фотокатализатора – графитоподобный нитрид углерода с высокой удельной поверхностью, при этом платину осаждали из нитраток комплексов. Это прецизионный метод осаждения, который позволяет получить высокоактивные материалы с очень малой массовой долей платины. Было показано, что синтезированные подобным образом фотокатализаторы проявляют высокую активность как в получении водорода, так и в реакции восстановления CO_2 под действием видимого света.

В ходе проведенных работ была создана модель установки, объединяющая реактор, генерирующий водород (общий объем 1000 мл) с водородным топливным элементом с протонообменной мембраной. Скорость генерации водорода составила до 2 мл H_2 в мин, образующийся газ подавался в топливный элемент, который вырабатывал около 0,3 Вт электроэнергии [5]. Такую простую конструкцию можно рассматривать как модель масштабирования процесса производства водорода путем фотолиза органи-

ческих субстратов в водных растворах. Предполагается дальнейшая оптимизация для поиска оптимального состава суспензии (соотношение катализатора и раствора) и концентрации донора, но даже в представленных условиях видна

перспективность и возможности для внедрения процесса фотокаталитического выделения водорода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-13-00314.

Список литературы

1. Козлова Е. А., Пармон В. Н. // *Успехи химии*, 2017. – Т. 86. – № 9. – С. 870–906.
2. Козлова Е. А., Люлюкин М. Н., Козлов Д. В., Пармон В. Н. // *Успехи химии*, 2021. – Т. 90. – № 12. – С. 1529–1543.
3. Zhurenok A. V., Vasilchenko D. B., Kozlova E. A. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023. – V. 24. – № 1. – 346: 1–19.
4. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022. – V. 47. – № 21. – P. 11326–11340.
5. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. *Chem. Eng. J.*, 2022. – V. 445. – 136721: 1–14.

ФОСФИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ С ДИНАМИЧЕСКОЙ 3D-АРХИТЕКТУРОЙ – КУРЬЕЗ ИЛИ НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ?

А. А. Карасик, Э. И. Мусина, А. Р. Мустафина, И. Д. Стрельник, О. Г. Синяшин
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН
420088, Казань, Арбузова 8, karasik@iopc.ru

Третичные дифосфины являются лигандами имеющими принципиально важное значение для координационной химии и гомогенного катализа, благодаря своей уникальной способности образовывать устойчивые связи с переходными металлами в низких степенях окисления. За счет предорганизованного расположения атомов фосфора формируется заданное строение координационного полиэдра переходного металла и, следовательно, его ключевые физико-химические характеристики, а заместители у атомов фосфора формируют достаточно стабильное трехмерное окружение вокруг координационного центра – ответственное за селективность молекулярного распознавания и каталитических процессов с участием данного металла.

В начале века в нашей лаборатории была разработана методология ковалентной самосборки макроциклических систем: фосфор,азот-содержащих корандов, циклофанов и криптанов – уникальных строительных блоков для получения принципиально новых координационных соединений и материалов на их основе [1]. Для этих молекулярных систем была продемонстрирована кинетическая лабильность ключевого эндоциклического фосфино-аминометильного

фрагмента, проявляющаяся в виде взаимопревращений стереоизомеров и межмолекулярного обмена эндоциклическими фрагментами, а также реакций сужения и расширения гетероциклов. Динамический характер 3D архитектуры этих фосфинов существенно усложнил как реакции образования, так и поведение комплексов металлов с данным типом лигандов [2–5]. С другой стороны динамическое поведение предопределяет каталитическую активность и “stimuli responsive” поведение металлокомплексов [6–8]. Показано, что иммобилизация люминесцентных металлокомплексов в полимерной матрице приводит к кинетически стабильным, устойчивым в биологических средах и не обладающим цитотоксичностью биосовместимым наночастицам. Люминесценции наночастиц может быть использована для визуализации их проникновения в клеточные органеллы, а также для определения концентрации биотиолов, pH и температуры в клетках, что открывает перспективы дизайна люминесцентных материалов для биомедицинского применения [9–12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 22-13-00147.

Список литературы

1. Karasik A., Musina E., Balueva A. et al. // *Pure Appl. Chem.*, 2017. – Vol. 89. – P. 293.
2. Musina E., Wittmann T., Latypov S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019. – P. 3053.
3. Strelnik I., Dayanova I., Poryvaev T. et al. // *Mendeleev Commun.*, 2020. – Vol. 30. – P. 40.
4. Musina E., Naumov R., Kanunnikov K. et al. // *Dalton Transactions*, 2018. – Vol. 47. – P. 16977.
5. Musina E., Wittmann T., Musin L. et al. // *J. Org. Chem.*, 2020. – Vol. 85. – P. 14610.
6. Kireev N., Kiryutin A., Pavlov A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021. – P. 4265.
7. Strelnik I., Sizov V., Gurzhiy V. et al. // *Inorg. Chem.*, 2020. – Vol. 59. – 244.
8. Dayanova I., Shamsieva A., Strelnik I. et al. // *Inorg. Chem.*, 2021. – Vol. 60. – P. 5402.
9. Elistratova J., Faizullin B., Strelnik I. et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020. – Vol. 196. – P. 111306.
10. Faizullin B., Strelnik I., Dayanova I. et al. // *Materials Science & Engineering C*, 2021. – Vol. 128. – P. 112355.
11. Enikeeva K., Shamsieva A., Strelnik A. et al. // *Molecules*, 2023. – Vol. 28. – P. 706.
12. Faizullin B., Dayanova I., Strelnik I. et al. // *Nanomaterials*, 2022. – Vol. 12. – P. 3229.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

П. В. Приходченко

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, prikhman@gmail.com

Пероксид водорода вследствие слабых основных свойств не склонен образовывать координационные соединения в качестве лиганда [1]. Известен лишь один структурно охарактеризованный комплекс цинка с пероксидом водорода, в котором координация молекулы H_2O_2 стабилизирована двумя водородными связями с соседними тозилными лигандами [2]. Однако пероксид водорода проявляет ярко выраженные кислотные свойства, и образующиеся в результате его депротонирования гидропероксидный (OOH^-) и пероксидный (O_2^{2-}) анионы выступают в качестве лигандов в соответствующих пероксокомплексах, среди которых более 1500 структурно охарактеризованы.

В данной работе разработан подход к получению комплексов с молекулярным пероксидом водорода, который основан на взаимодействии координационно ненасыщенных соединений металлов, например, безводных хлоридов и безводного пероксида водорода (99,9 масс. %). Впервые получены и охарактеризованы в растворе методом ^{17}O и ^{119}Sn ЯМР спектроскопии комплексы тетрахлорида олова и пероксида водорода. Получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа кристаллические аддукты с 18-краун-6 эфиром, в которых ком-

плексы $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ и $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$ стабилизированы за счет прочных водородных связей, образованными краун эфиром и координированными с атомом олова (IV) молекулами пероксида водорода с (Рисунок 1).

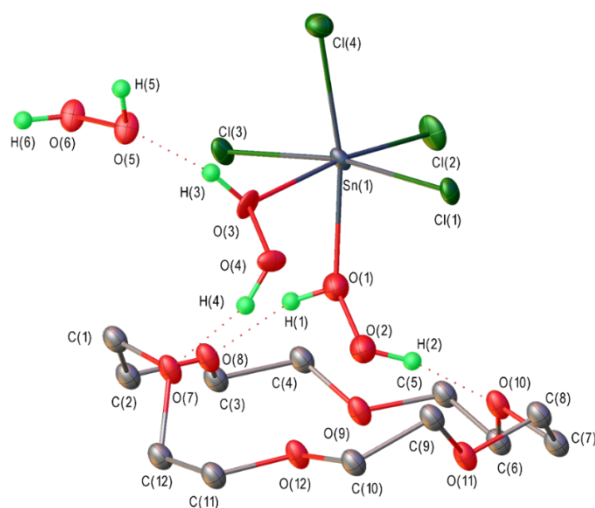


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot (18\text{-crown-6}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00426, <https://rscf.ru/project/22-13-00426/>.

Список литературы

1. DiPasquale A. G., Mayer J. M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. – V. 130. – Iss. 6. – P. 1812–1813.
2. Wallen C. M.; Bacsá J.; Scarborough C. C. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2015. – V. 137. – Iss. 46. – P. 14606–14609.

СУПЕРКИСЛОТЫ ЛЬЮИСА: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

А. Ю. Тимошкин

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии
199031 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, a.y.timoshkin@spbu.ru

В докладе будут представлены результаты теоретических (квантово-химические расчёты) и экспериментальных исследований кислот и суперкислот Льюиса элементов 13 группы Периодической системы. Будут представлены основополагающие факторы для создания суперкислот Льюиса [1, 2] и донорно-акцепторных криптанов на их основе [3, 4], а также применение данных соединений для активации молекулярного водорода [3–5]. Предложены новые шкалы кислотности по Льюису по отношению к пиридину

и ацетонитрилу как реперным основаниям Льюиса в газовой фазе и неводных растворах [6].

В докладе также будут представлены и обсуждены экспериментальные данные о структурных характеристиках донорно-акцепторных комплексов реперных кислот Льюиса SbF_5 [7], SbCl_5 [8], а также комплексов суперкислот Льюиса на основе элементов 13 группы и их реакционной способности [9–15].

Рубота поддержана грантами РНФ 18-13-00196 и 18-13-00196-П.

Список литературы

1. Mück L. A., Timoshkin A. Y., Frenking G. // *Inorg. Chem.*, 2012. – Vol. 51. – № 1. – P. 640–646.
2. El Hamdi M., Solà M., Poater J., Timoshkin A. Y. // *J. Comput. Chem.*, 2016. – Vol. 37. – № 15. – P. 1355–1362.
3. Timoshkin A. Y., Morokuma K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012. – Vol. 14. – № 43. – P. 14911–14916.
4. El-Hamdi M., Timoshkin A. Y. *J. Comput. Chem.*, 2019. – Vol. 40. – № 21. – P. 1892–1901.
5. Pomogaeva A. V., Timoshkin A. Y. // *ACS Omega*, 2022. – Vol. 7. – № 51. – P. 48493–48505.
6. Pomogaeva A. V., Timoshkin A. Y. // *J. Comput. Chem.*, 2021. – Vol. 42. – № 25. – P. 1792–1802.
7. Davydova E. I., Virovets A., Peresypkina E., Pomogaeva A. V., Lisovenko A. S., Timoshkin A. Y. // *Dalton Trans.*, 2021. – Vol. 50. – № 38. – P. 13357–13367.
8. Давыдова Е. И., Вировец А. В., Пересыпкина Е. В., Тимошкин А. Ю. // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2020. – Т. 69. – Вып. 1. – С. 84–90.
9. Davydova E. I., Sevastianova T. N., Timoshkin A. Y. // *Coord. Chem. Rev.*, 2015. – Vol. 297–298. – P. 91–126.
10. Kögel J. F., Timoshkin A. Y., Schröder A., Lork E., Beckmann J. // *Chem. Sci.*, 2018. – Vol. 9. – № 43. – P. 8178–8183.
11. Kazakov I. V., Lisovenko A. S., Shcherbina N. A., Korniyakov I. V., Gugin N. Yu., Kondrat'ev Y. V., Chernysheva A. M., Zavgorodnii A. S., Timoshkin A. Y. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020. – № 47. – P. 4442–4449.
12. Shcherbina N. A., Pomogaeva A. V., Lisovenko A. S., Kazakov I. V., Gugin N. Yu., Khoroshilova O. V., Kondrat'ev Y. V., Timoshkin A. Y. *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 2020. – Vol. 646. – № 13. – P. 873–881.
13. Stoian C., Olaru M., Cucuieş T. A., Kegyes K. T., Sava A., Timoshkin A. Y., Raş C. I., Beckmann J. // *Chem. Eur. J.*, 2021. – V. 27. – № 13. – P. 4327–4331.
14. Shcherbina N. A., Kazakov I. V., Pomogaeva A. V., Lisovenko A. S., Kryukova M. A., Doinikov D. A., Gugin N. Yu., Kondrat'ev Y. V., Timoshkin A. Y. // *J. Organomet. Chem.*, 2021. – Vol. 948. – P. 121909.
15. Shcherbina N. A., Kazakov I. V., Lisovenko A. S., Kryukova M. A., Krasnova I. S., Bodensteiner M., Timoshkin A. Y. // *Mendeleev Commun.*, 2022. – Vol. 32. – № 1. – P. 74–77.

ДИЗАЙН ВЫСОКОСПИНОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский просп., 47, tretyakov@ioc.ac.ru

Органические полирадикалы с основным высокоспиновым состоянием и сильным внутримолекулярным обменным взаимодействием перспективны в качестве специальных квантовых систем, так называемых многоуровневых кудитов. В них размерность гильбертова пространства $d > 2$, что ценно для наращивания мощности квантовой системы и увеличения ее стабильности. Так один кудит может заменить собой несколько кубитов и, при определенных условиях, использован для реализации алгоритма Гровера.

Примером служит кудит на основе комплекса $[\text{Tb}(\text{pc})_2]$, на одной отдельно взятой молекуле которого был успешно реализован алгоритм Гровера (рис. 1).

Подход к созданию кудитов на основе органических полирадикалов имеет уникальные преимущества. Во-первых, органическая химия обладает бесспорной способностью создавать молекулярные структуры заданного строения, а с использованием канонических углеводородных высокоспиновых би- и полирадикалов, выходить на стабильные системы с глубоколежащим на энергетической шкале высокоспиновым основным состоянием [2, 3]. Во-вторых, использование электронного спина ферромаг-

нитных полирадикалов и дендримеров открывает путь к увеличению размерности Гильбертова пространства контролируемым и требуемым образом, тем самым обходя ограничения предельного значения размерности ядерных спиновых кудитов. Эта стратегия удовлетворяет критерию неэквидистантности, поскольку g-анизотропия органических радикалов в сочетании с внутримолекулярными дипольными взаимодействиями вызывает значительное расщепление в нулевом поле внутри спиновых мультиплетов [4], а значит к появлению неэквидистантных магнитных спектров.

Таким образом, конструирование кубитов и кудитов на основе стабильных органических радикалов и специальных гибридных систем с заданными магнитными характеристиками служит одним из перспективных путей решения проблемы масштабирования и стабильности в активно развиваемой области квантовых вычислений.

Доклад посвящен принципам, сложностям и успехам конструирования высокоспиновых органических соединений разнообразного функционального назначения, характеризующихся сильным внутримолекулярным обменным взаимодействием ферромагнитного характера.

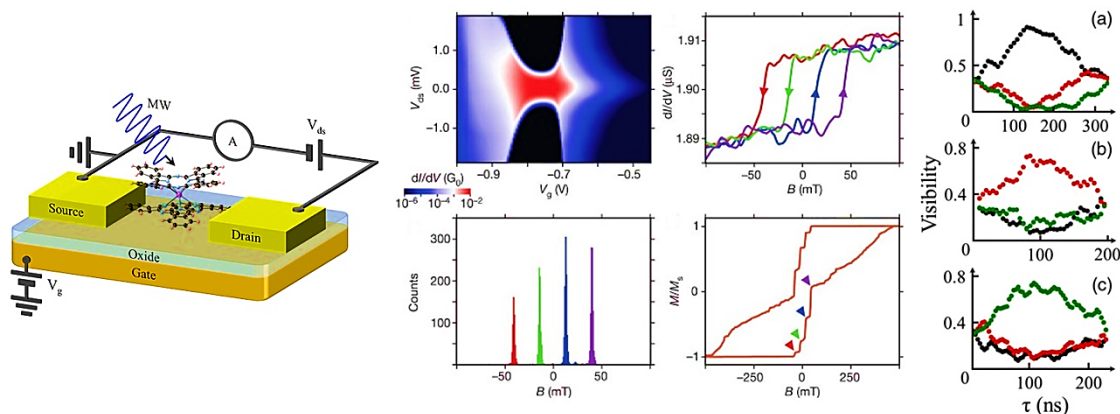


Рис. 1. Конструкция молекулярного спинового транзистора (слева). Электрическое считывание состояния ядерного кубита (в центре). Реализации алгоритма Гровера: суперпозиция трех состояний (записей «базы данных») и манипулирование спиновым кубитом специально разработанными импульсами СВЧ [1]

Список литературы

1. Godfrin C. C., Ferhat A., Ballou R., Klyatskaya S., Ruben M., Wernsdorfer W., Balestro F. // *Phys. Rev. Lett.*, 2017. – V. 119. – P. 187702.
2. Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Yu., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K., Zaytseva E. V., Parkhomenko D. A., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020. – V. 59. – P. 20704–20710.
3. Tretyakov E. V., Petunin P. V., Zhivetyeva S. I., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Fedin M. V., Stass D. V., Samoilova R. I., Bagryanskaya I. Yu., Shundrina I. K., Bogomyakov A. S., Kazantsev M. S., Postnikov P. S., Trusova M. E., Ovcharenko V. I. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – V. 143. – P. 8164–8176.
4. Lahti P. M., Liao Yi, Julier M., Palacio F. // *Synth. Met.*, 2001. – V. 122. – P. 485–493.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: ОТ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ К РАЗДЕЛЕНИЮ ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. П. Федин

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 3, clus-ter@niic.nsc.ru

В наиболее развитых экономиках мира до 15 % общей потребляемой энергии тратится на процессы разделения и очистки химических веществ. Разработка передовых материалов для высокоэффективных и высокоселективных технологий разделения сложных смесей позволит заменить традиционные процессы дистилляции и существенно уменьшить энергетические затраты в том числе и для продуктов крупнотоннажного производства при переработке природного газа и нефти. Новыми перспективными материалами для разделения углеводородов в мировой литературе рассматриваются микро- и

мезопористые металл-органические координационные полимеры (Рис. 1) [1, 2].

В докладе будут рассмотрены наши работы [3–9] по получению новых семейств металл-органических каркасов (metal-organic frameworks, MOF) NIIC-10, NIIC-20 и NIIC-30, по определению их кристаллической структуры и изучению сорбции ряда газов, а также по селективному разделению C_2 и C_3 углеводородов, бензола и циклогексана (рис. 2), а также изомерных ксилолов. Критически рассмотрены достигнутые успехи фундаментальных исследований и нерешенные задачи, относящиеся к использованию MOF в промышленных процессах разделения.

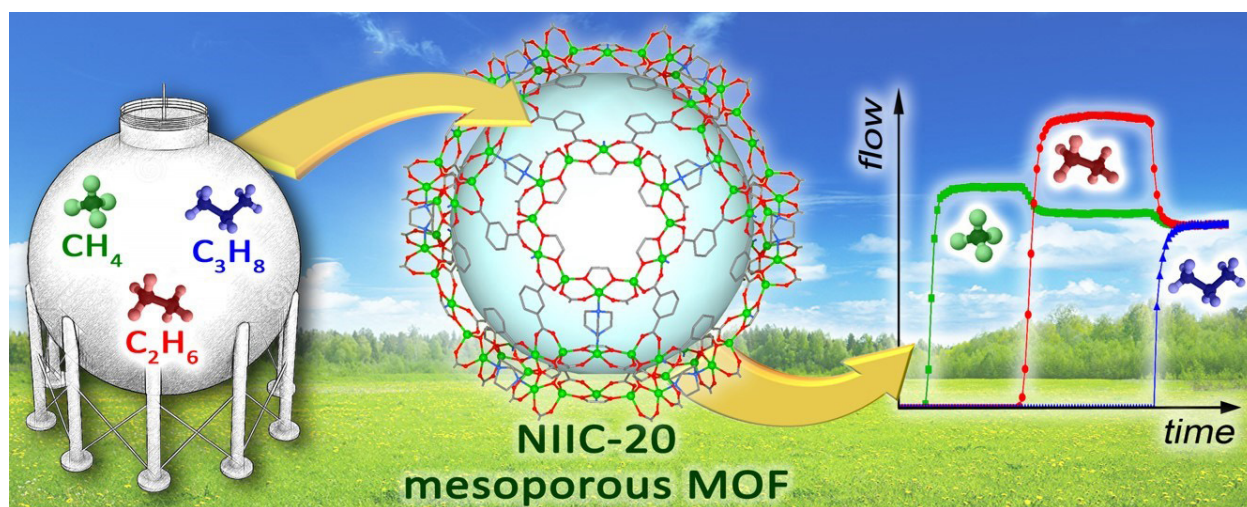


Рис. 1. Мезопористые металл-органические координационные полимеры серии NIIC-20 как эффективные адсорбенты для разделения легких алканов

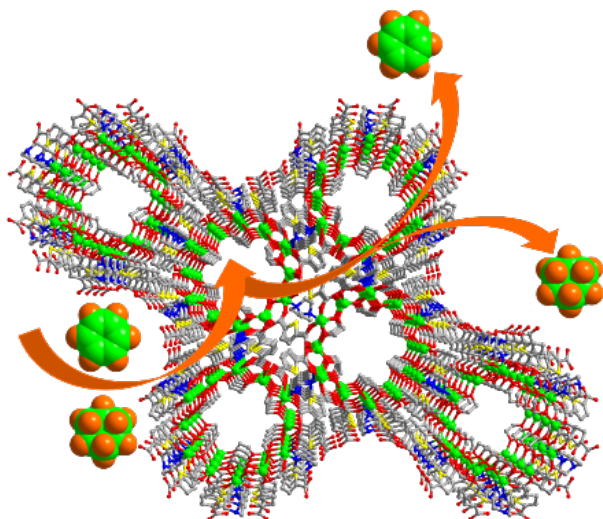


Рис. 2. Микропористые металл-органические координационные полимеры серии NIIC-10 как эффективные адсорбенты для разделения бензола и циклогексана

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20087).

Список литературы

1. Агафонов М. А. и др. // Журн. Структур. Химии, 2022. – Т. 63. – № 5. – С. 535–718.
2. Kovalenko K. A., Potapov A. S., Fedin V. P. // Russ. Chem. Rev., 2022. – V. 91. – P. RCR 5026.
3. Lysova A. A., Samsonenko D. G., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A., Khrustalev V. N., Kovalenko K. A., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // J. Am. Chem. Soc., 2019. – V. 141. – P. 17260–17269.
4. Lysova A. A., Samsonenko D. G., Kovalenko K. A., Nizovtsev A. S., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // Angew. Chem. Int. Ed., 2020. – V. 59. – P. 20561–20567.
5. Sapiyanik A. A., Kovalenko K. A., Samsonenko D. G., Barsukova M. O., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // Chem. Commun., 2020. – V. 56. – P. 8241–8244.
6. Barsukova M. O., Kovalenko K. A., Nizovtsev A. S., Sapiyanik A. A., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // Inorg. Chem., 2021. – V. 60. – P. 2996–3005.
7. Sapiyanik A. A., Dudko E. R., Kovalenko K. A., Barsukova M. O., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. – V. 13. – P. 14768–14777.
8. Lysova A. A., Kovalenko K. A., Dybtsev D. N., Klyamkin S. N., Berdonosova E. A., Fedin V. P. // Microporous and Mesoporous Materials, 2021. – V. 328. – P. 111477.
9. Lysova A. A., Kovalenko K. A., Nizovtsev A. S., Dybtsev D. N., Fedin V. P. // Chem. Eng. J., 2023. – V. 453. – P. 139642.

ПИРАЗОЛАТЫ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ: ПРИНЦИПЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СБОРКИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ПОВЕДЕНИЯ

О. А. Филиппов, А. А. Титов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, H-Bond@ineos.ac.ru

Нековалентные взаимодействия широко распространены в природе и являются важным фактором связанности химических систем. По

сравнению с ковалентными связями, внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия обычно являются довольно непрочными и

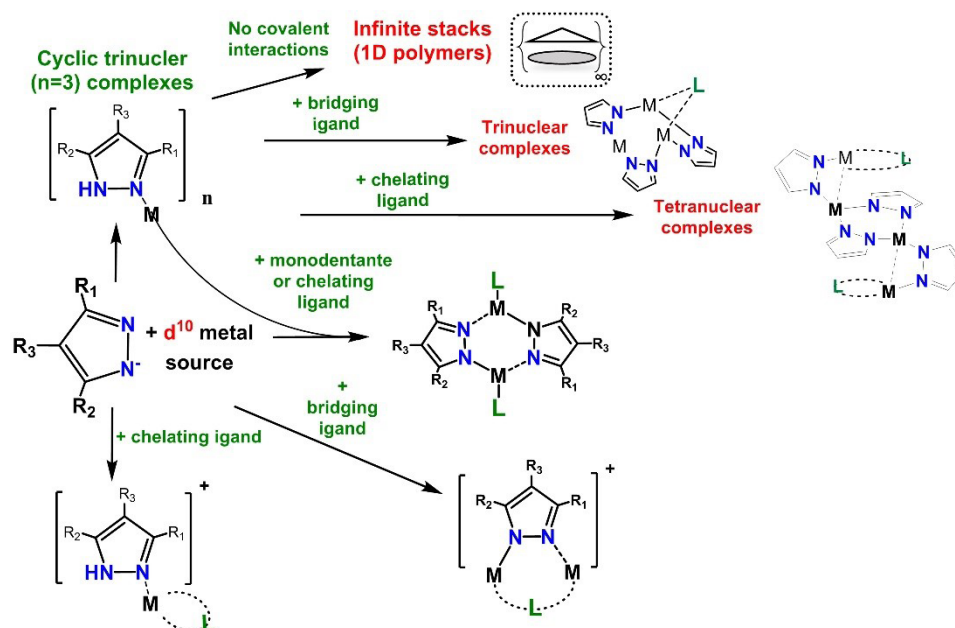


Рис. 1.

имеют гораздо меньшую энергию и направленность, что и отражается в термине «нековалентный». Благодаря активному развитию этих тем в последние годы, большинство достижений в химии 21 века уже сейчас и в дальнейшем будут в значительной степени определяться нековалентными взаимодействиями.

Возможность тонкой настройки нековалентных взаимодействий открывает пути для конструирования лигандов и металлокомплексов с предсказуемыми структурами и заданными свойствами, как это показано на примере пиразолатных комплексов металлов 11 группы. К ним относится взаимодействие металла с различными основаниями (региевые связи), которое оказывает основное влияние на люминесцентные свойства пиразолатов металлов 11 группы [1].

Металлы группы 11 образуют координационные соединения с пиразолом общей формулы [MPz]_n, где n зависит от типа заместителей в пиразолатном лиганде и от атома металла. Медь (I) и серебро (I) образуют с пиразолом ди-, три- и тетраядерные комплексы или полимеры. Основной интерес представляют циклические трехъядерные пиразолаты d¹⁰ металлов, поскольку их планарная структура определяет способность к образованию супрамолекулярных агрегатов [2].

Мы систематически исследуем межмолекулярные взаимодействия трехъядерных макроциклических пиразолатов меди (I) и серебра (I) с основаниями различной природы в растворе и при их последующем переходе в твердое состояние [3–4]. В этом докладе будет проведен анализ полученных данных о комплексах хозяин-гость между макроциклическими пиразолами меди (I) и серебра (I) и широким кругом органических и металлоорганических оснований, обладающих гидридными, галоидными, карбонильными и р-электронными лигандами. Эти исследования также учитывают конкуренцию между различными основными сайтами гостя и селективность комплексообразования макроциклов с основными центрами определенных типов.

Введение дополнительных донорных лигандов различной природы и строения, как мостиковых, так и хелатирующих, приводит к образованию новых уникальных пиразолатов металлов 11 группы обладающих способностью к светоиспускания в широком спектральном диапазоне [5–7].

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИ (19-73-20262).

Список литературы

1. Frontera A., Bauzá A. *Regium Bonds: A Bridge Between Coordination and Supramolecular Chemistry // Supramolecular Assemblies Based*

on Electrostatic Interactions Aboudzadeh M. A., Frontera A. – Cham: Springer International Publishing, 2022. – P. 243–265.

2. Titov A. A., Filippov O. A., Epstein L. M., Belkova N. V., Shubina E. S. // *Inorganica Chimica Acta*, 2018. – V. 470. – P. 22–35.
3. Titov A. A., Guseva E. A., Filippov O. A., Babakhina G. M., Godovikov I. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016. – V. 120. – № 35. – P. 7030–7036.
4. Titov A. A., Smol'yakov A. F., Filippov O. A., Godovikov I. A., Muratov D. A., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Shubina E. S. // *Crystal Growth & Design*, 2017. – V. 17. – № 12. – P. 6770–6779.
5. Filippov O. A., Titov A. A., Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. // *Chemistry – A European Journal*, 2015. – V. 21. – № 38. – P. 13176–13180.
6. Titov A. A., Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Shakirova J. R., Tunik S. P., Podkorytov I. S., Shubina E. S. // *Inorganic Chemistry*, 2019. – V. 58. – № 13. – P. 8645–8656.
7. Emashova S. K., Titov A. A., Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. // *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022. – V. 9. – № 21. – P. 5624–5634.

МОНОТЕРПЕН-КУМАРИНОВЫЕ КОНЬЮГАТЫ, СОЕДИНЕННЫЕ ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИНКЕР, КАК ИНГИБИТОРЫ ФЕРМЕНТА РЕПАРАЦИИ ДНК TDP1

Д. О. Цыпышев¹, Т. Е. Корниенко², Т. М. Хоменко¹, А. Л. Захаренко²,
К. П. Волчо¹, Н. Ф. Салахутдинов¹, О. И. Лаврик²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9, benzol@niioch.nsc.ru

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 8,
niboch@niboch.nsc.ru, tsypyshev@niioch.nsc.ru, volcho@niioch.nsc.ru

Одним из современных подходов к повышению эффективности противоопухолевой терапии является ингибирование ферментов репарации ДНК [1]. Важным ферментом репарации ДНК у человека и перспективной мишенью для ингибирования является тирозил-ДНК фосфодиэстераза 1 (TDP1), вследствие своей способности устранять повреждения ДНК, вызванные ингибиторами TOP1 [2]. Многие ингибиторы TDP1 были разработаны на основе природных соединений [3].

Природные и синтетические кумарины проявляют разнообразную биологическую активность [4, 5]. В последние годы было обнаружено большое количество производных кумарина с высокой противоопухолевой активностью [6, 7],

в том числе, и производные 7-гидроксикумарина, содержащие терпеновые фрагменты [8, 9].

Нами проведен синтез библиотеки монотерпен-кумариновых конъюгатов, соединенных через различные гетероциклические линкеры, и изучена их эффективность как препаратов синергии в противоопухолевой терапии. Показано, что синтезированные конъюгаты действительно способны ингибировать TDP1 в нижнем микромолярном диапазоне концентраций и обладают синергетическим эффектом, увеличивая токсичность противоопухолевого препарата топотекана. Полученные результаты подтверждают высокую перспективность поиска новых ингибиторов TDP1 среди такого типа конъюгатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-13-00040.

Список литературы

1. Jain P. G.; Patel B. D. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2019. – № 165. – P. 198–215.
2. Kawale A. S.; Povirk L. F. // *Nucleic Acids Res.*, 2018. – № 46. – P. 520–537.
3. Khomenko T. M.; Zakharenko A. L.; Chepanova A. A.; Ilina E. S. et al. // *Int. J. Mol. Sci.*, 2020. – № 21. – P. 126.
4. Stefanachi A.; Leonetti F.; Pisani L.; Catto M.; Carotti A. // *Molecules*, 2018. – № 23. – P. 250.

5. *Schneider P.; Schneider G. // Angew. Chem. Int. Ed., 2017. – № 56. – P. 7971–7974.*
6. *Zhang L.; Xu Z. // Eur. J. Med. Chem., 2019. – № 181. – P. 111587.*
7. *Goud N. S.; Pooladanda V.; Mahammad G. S.; Jakkula P.; Gatreddi S.; Qureshi I. A.; Alvala R.; Godugu C.; Alvala M. // Chem. Biol. Drug Des., 2019. – № 94. – P. 1919–1929.*
8. *Fiorito S.; Ianni F.; Preziuso F.; Epifano F.; Scotti L.; Bucciarelli T.; Genovese S. // Molecules, 2019. – № 24. – P. 1963.*
9. *Ito C.; Matsui T.; Tokuda H.; Tan H. T. W.; Itoigawa M. // Phytochem. Lett., 2017. – № 20. – P. 172–176.*

Молодежная научная школа «Переработка углеводородного сырья: катализаторы, технологии, цифровизация», посвященная 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Н. С. Белинская

Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, belinskaya@tpu.ru

В данный момент существуют различные математические модели, описывающие процессы углубленной и глубокой гидропереработки углеводородного сырья, основой которых являются групповые схемы превращений различной степени детализации (группировка осуществляется по фракциям или по классам углеводородов – учитываются парафины, нафтены, ароматические соединения) [1].

Недостатком таких моделей является невозможность применения их для прогнозирования низкотемпературных свойств получаемых в данных процессах дизельных топлив. Для прогнозирования низкотемпературных свойств дизельных топлив необходимо знать массовое содержание н-парафинов с различным числом

атомов углерода в молекуле в их составе, особенно н-парафинов с длинной цепью, т. к. они в наибольшей степени определяют способность топлива не застывать при низкой температуре.

В данной работе предложен подход к разработке детальных математических моделей гидрогенизационных процессов, таких как гидродепарафинизация дизельных топлив и гидрокрекинг вакуумного газойля, основанный на учете закономерностей распределения массового содержания н-парафинов и их реакционной способности в целевой реакции.

Для численного описания в модели распределения массового содержания н-парафинов в сырье и продукте предложена методика, которая

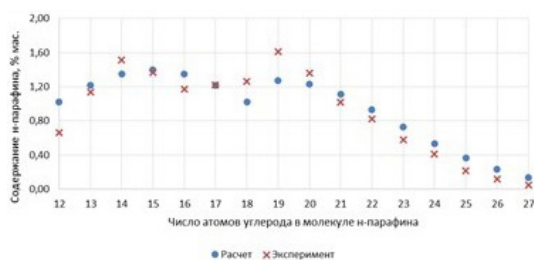


Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений массового содержания н-парафинов по числу атомов углерода в молекуле в сырье процесса депарафинизации

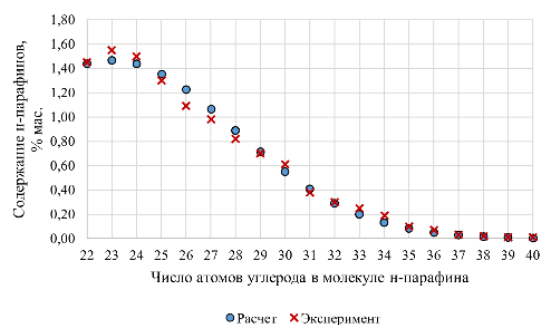


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений массового содержания н-парафинов по числу атомов углерода в молекуле в вакуумном газойле

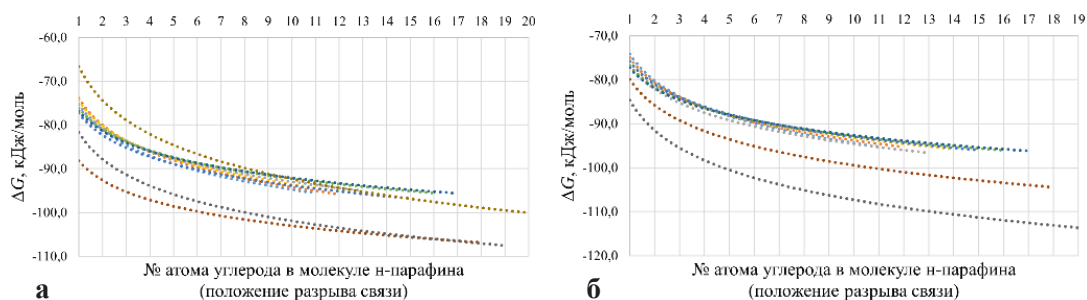


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в ходе реакции гидрокрекинга *n*-парафинов C_{22} – C_{40} при разрыве связи в различном положении

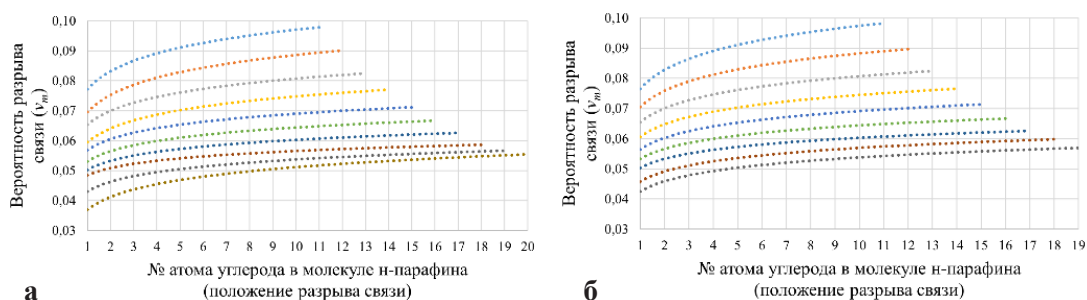


Рис. 4. Вероятность разрыва связи в различном положении в ходе реакции гидрокрекинга *n*-парафинов C_{22} – C_{40}

показала высокую сходимость расчетных и экспериментальных данных (рис. 1, рис. 2).

Также разработана методика, позволяющая учесть термодинамическую вероятность протекания реакций гидрокрекинга *n*-парафинов с различной длиной цепи и в различном положении разрыва C–C связи в молекуле.

На рис. 3, рис. 4: а) для молекул с четным количеством атомов углерода в молекуле; б) для молекул с нечетным количеством атомов углерода в молекуле.

Численно термодинамическая вероятность протекания реакций гидрокрекинга *n*-парафинов с различной длиной цепи и в различном положении разрыва C–C связи в молекуле реа-

лизована в модели в виде матрицы вероятности разрыва связей.

Разработанные на основе предложенного подхода математические модели гидрогенизационных процессов представляют собой системы уравнений материального и теплового баланса, учитывающие реакции, без участия водорода, реакции, в которых водород принимает участие и реакции гидрокрекинга *n*-парафинов и могут применяться для прогнозирования и оптимизации выхода и низкотемпературных свойств дизельного топлива.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00216, <https://rscf.ru/project/22-73-00216/>.

Список литературы

1. Белинская Н. С., Афанасьева Д. А., Быкова В. В., Костень М. С. // *Технологии нефти и газа*, 2021. – № 4. – С. 10–15.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Ф. А. Бурюкин

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, office@sfu-kras.ru

Процесс коксования является одной из предпочтительных технологий переработки нефтяных остатков, так как, в зависимости от свойств применяемого сырья и параметров процесса, позволяет получать до 90 % жидких продуктов. Получаемые дистилляты содержат меньше серы, асфальтенов и металлов, чем исходное сырье, что позволяет использовать коксование как способ подготовки тяжелых фракций к переработке с помощью каталитических процессов.

В докладе рассматриваются современные разработки в области технологий коксования тяжелого сырья, тенденции развития процесса и представлен обзор подходов и методов, которые используются для прогнозирования выхода и свойств продуктов коксования.

Пять компаний в мире являются лидерами по разработке технологических схем рассматриваемого процесса [1] и полностью отечественная технология разработки Уфимского государственного нефтяного технического университета [2]. Наиболее распространенным является замедленное коксование, при котором крекинг тяжелого нефтяного сырья начинается в трубчатой печи, а завершается в камерах, работающих параллельно-последовательно, в которых и происходит формирование коксового «пирога». Целью оптимизации в этом случае является минимизация выхода кокса либо повышение гибкости процесса по соотношению получаемых продуктов. Для этого варьируют коэффициент рециркуляции, давление и температуру (Conoco Phillips, Foster Wheeler) [3]. Отечественные разработки последних лет направлены, в основном, на получение кокса высокого качества (игольчатого) (например, АО «Газпромнефть-ОМПЗ») или расширению сырьевой базы.

В процессе непрерывного коксования («флюидкокинг») крекинг и коксование происходят в псевдоожиженном слое подогретого кокса-теплоносителя. В результате образуется топливный кокс, который частично используется как топливо на той же установке. Если процесс непрерывного коксования совмещен с газификацией образующегося топливного кок-

са, то процесс называют «флексикокинг», и в результате получают не более 4 % малоценного топливного кокса, остальное – жидкие продукты и синтез-газ. Лицензиарами данных процессов ведутся разработки в направлениях повышения энергоэффективности, снижения выхода кокса, увеличения глубины деметаллизации и десульфуризации сырья.

Особенностью процесса коксования является то, что для прогнозирования выхода жидких, газообразных продуктов и кокса широко используются эмпирические зависимости [4], учитывающие такие свойства сырья, как коксуемость по Конрадсону и микрококсый остаток, плотность, температура начала и конца кипения, содержание асфальтенов и их молекулярная масса, массовая доля серы и азота в сырье, соотношение C/H и др., и технологические параметры процесса (в основном, температура, давление, объемная скорость подачи сырья). В основе оценки кинетики реакций коксования лежит термогравиметрия.

Такой стандартный подход показывает высокую эффективность. Тем не менее, одним из направлений развития процесса коксования, особенно замедленного, является расширение сырьевой базы в направлениях переработки различных мало востребованных углеводородсодержащих смесей, например, нефтешлама, полимерных отходов, или совместной переработки различных нефтяных остатков, нефтяных остатков и фракций каменноугольной смолы для улучшения качества и структуры нефтяного кокса. Подтверждение применимости стандартных методов прогнозирования выхода и свойств продуктов при использовании нестандартного сырья требует большого объема экспериментальных данных для верификации полученных моделей. Поэтому коксование остается одним из процессов нефтепереработки, для которого целесообразно использование подходов физического моделирования. В особенности такой подход оправдан для прогнозирования структуры электродного кокса в процессе замедленного коксования.

Список литературы

1. *Современные и перспективные технологии базовых процессов глубокой переработки нефти на мировом рынке.* – СПб.: ООО «Прима-Химмаш», 2012. – 207 с.
2. *ИТС НТД 30–2021 Переработка нефти.* – М.: Бюро наилучших доступных технологий, 2021. – 700 с.
3. *Гэри Дж. Х. Технологии и экономика нефтепереработки.* – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 439 с.
4. *Анчита Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов.* – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 592 с.

ЗАПАСЫ, ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА В РОССИИ. КАТАЛИЗ НА ЦЕОЛИТАХ – ЦЕОЛИТНЫЙ РИФОРМИНГ

А. В. Восмерилов, Л. Н. Восмерикова

Научный руководитель – д.х.н., и.о. директора А. В. Восмерилов

ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения РАН
634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, pika@ipc.tsc.ru

Запасы нефти в недрах Земли ограничены, а затраты на ее добычу и транспортирование постоянно возрастают. Разведанных запасов нефти при сохранении современных темпов роста ее добычи и потребления хватит на 40–50 лет. Сейчас в мире добыта большая часть нефтей малой и средней вязкости, на переработку которых до конца XX века была ориентирована вся нефтеперерабатывающая промышленность. Доказанные остаточные запасы, так называемой, легкой нефти оцениваются в 162 млрд тонн. Общие установленные запасы тяжелых нефтей огромные и оцениваются в 810 млрд тонн. Ежегодная добыча тяжелых нефтей в среднем составляет более 12 %.

Современная переработка нефти строится по общей схеме, включающей атмосферную перегонку с получением топливных дистиллятов, выкипающих до 350 °С и являющихся базовыми для производства моторных топлив (бензинов, реактивных, дизельных), и остатка – мазута; вакуумную перегонку мазута с получением масляных дистиллятов и тяжелого остатка (гудрона); термический крекинг мазута, термокаталитический или гидрокрекинг тяжелых вакуумных дистиллятов с целью увеличения общего выхода моторных топлив; вторичные процессы облагораживания полученных дистиллятов: каталитические (риформинг, платформинг и цеоформинг бензинов, депарафинизация, гидрообессеривание дизельных и масляных фракций и др.); экстракционную или адсорбционную очистку дистиллятов и остатков; процессы дополнительной термической или окислительной переработки

дистиллятов и остатков, расширяющие ассортимент вырабатываемых нефтепродуктов (пироллиз бензинов, висбрекинг и коксование тяжелых вакуумных дистиллятов и остатков и др.).

Потенциальное содержание фракций, выкипающих до 350 °С, в большинстве нефтей, в частности, западносибирских, колеблется ориентировочно от 25 до 70 мас. %. Соответственно от 30 до 75 % массы сырья получают при атмосферной перегонке в виде мазута, преобладающая часть которого не находит применения и сбыта. Этим обусловлена высокая актуальность создания новых технологий, позволяющих увеличить объемы производства моторных топлив и сократить выход остатков. Вновь разрабатываемые технологии должны быть по возможности более мягкими и использовать недорогие, но эффективные катализаторы и минимальное количество водородсодержащего газа. Помимо строительства вторичных установок, требуется разработка принципиально новых процессов глубокой переработки углеводородсодержащего сырья и получения высококачественных нефтепродуктов.

Процессы облагораживания нефтяных топливных дистиллятов могут проводиться с использованием цеолитсодержащих катализаторов. В результате протекания на них ряда последовательно-параллельных реакций кислотно-основного типа существенно улучшается качество получаемых моторных топлив, что является хорошей предпосылкой для получения экологически чистых моторных топлив. В составе бензинов уменьшается количество аро-

матических углеводов, в том числе бензола, и увеличивается доля алканов изостроения. Селективной депарафинизацией дизельных фракций на цеолитных катализаторах можно получить с высоким выходом низкозамерзающие малосернистые дизельные топлива.

Необходимость утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) в нефтедобывающих районах обусловлена сжиганием его в больших объемах на факелах из-за невозможности или экономической нецелесообразности транспорта на газоперерабатывающие заводы. Привлекательным направлением использования ПНГ является развитие мелкотоварных перерабатывающих производств – получение сжиженного пропан-бутана; ароматических углеводов с использованием каталитического процесса; комплексное получение одновременно концентрата ароматических углеводов (высокооктановой присадки), бензола и сухого газа.

В настоящее время природный газ, в основном, используется как топливо для производства тепла и электроэнергии. В то же время, потенциальная его ценность как химического сырья существенно выше, чем как энергоносителя. Он может являться базой для производства большинства органических соединений, получаемых при переработке нефти. Осуществить его химическое преобразование в жидкие органические соединения возможно с использованием бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов.

Тенденции развития ТЭК указывают на то, что всего лишь через 25 лет мировой спрос на энергию увеличится на 50 % и в течение весьма длительного периода времени в будущем нефть и природный газ все ещё будут оставаться главным источником первичной энергии.

КОМПЛЕКСНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

И. О. Долганова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dolganovaio@tpu.ru*

Синтетические моющие средства на основе поверхностно-активных веществ имеют большое значение в удовлетворении бытовых потребностей людей, а также используются в различных отраслях промышленности. Известным прекурсором таких соединений являются алкилбензосульфокислоты (АБСК) [1–3]. В связи с современной эпидемиологической обстановкой и необходимостью развития отечественных технологий, вопрос оптимизации производства АБСК стоит особенно остро.

Производство АБСК по технологии, применяемой на одном из предприятий РФ, является многостадийным и включает процесс дегидрирования парафинов $C_{10}-C_{14}$, алкилирование бензола олефинами, сульфирование алкилбензолов (АБ) серным ангидридом. Важнейшим фактором, затрудняющим повышение эффективности производства АБСК, является содержание в сырье примесей, вызывающих дезактивацию катализаторов и реакционных сред на всех этапах производства. Такими примесями являются

изопарафины и легкие ароматические соединения, которые на всех этапах производства могут образовывать гомологи тетралина. В результате побочных реакций образуются тяжелые ароматические соединения (ТАР), которые дезактивируют кислотный катализатор алкилирования, а на стадии сульфирования снижают активность реакционной среды за счет увеличения ее вязкости [3].

Для комплексной оптимизации производства АБСК использовались математические модели реакторного и сопряженного оборудования, построенные с учетом физико-химических, гидродинамических процессов, протекающих в аппаратах, а также чувствительные к изменению состава сырья и активности катализаторов и реакционных сред.

Обработка многолетних экспериментальных данных (за период 2020–2023 гг.) с установки по производству АБСК показала высокую прогнозирующую способность компьютерных моделирующих систем.

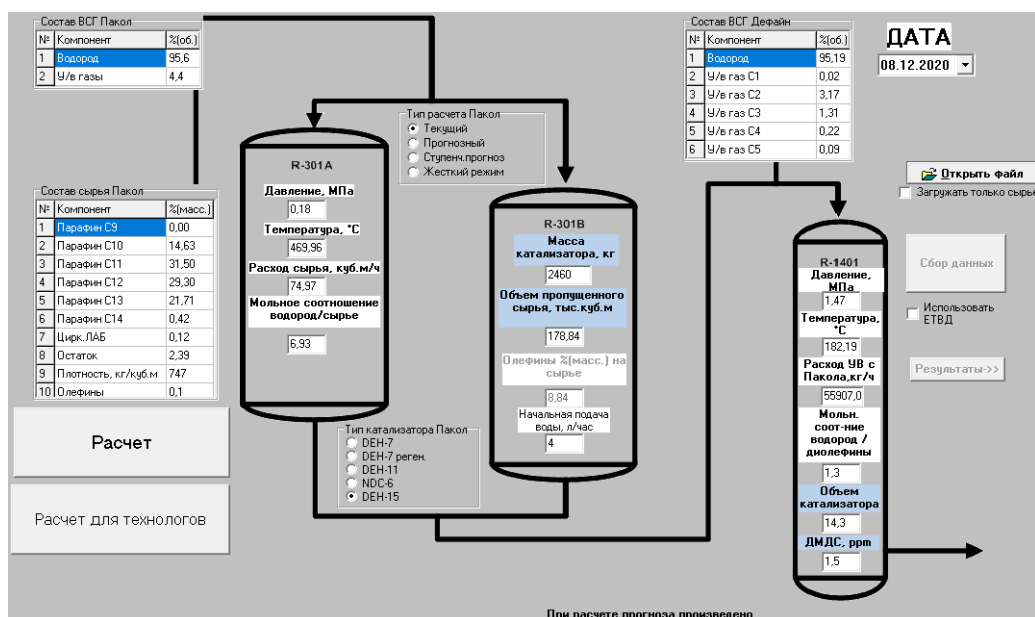


Рис. 1. Активное окно модуля расчета блока дегидрирования парафинов

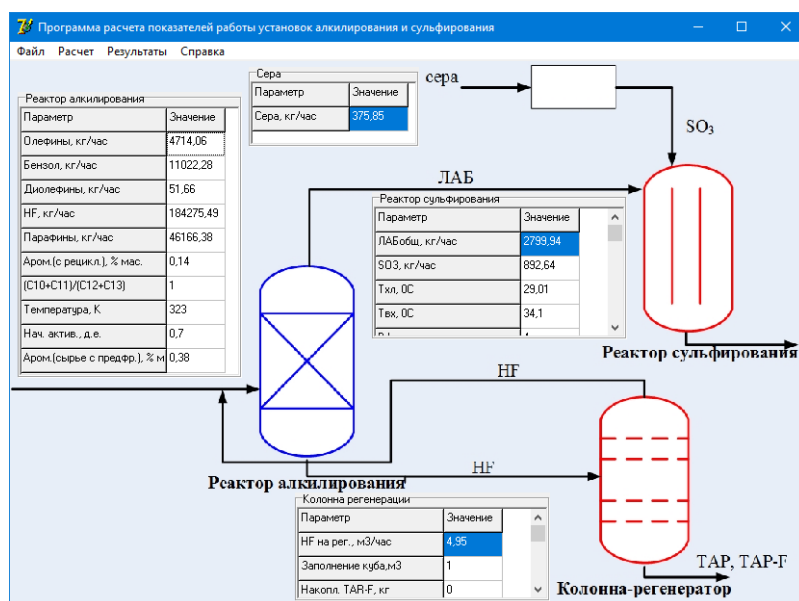


Рис. 2. Активное окно модуля расчета блоков алкилирования и сульфирования

На рис. 1, 2 представлены активные окна модулей расчета блоков дегидрирования парафинов, а также алкилирования бензола, регенерации HF и сульфирования АБ.

Применение компьютерных моделирующих систем позволило получить следующие технические результаты:

1) Возможность определять поддержания оптимальной активности HF за счет регулирования расхода HF в регенератор;

2) Возможность определения даты необходимой промывки колонны регенерации HF-катализатора алкилирования с точностью до 7 суток;

3) Повышение выработки ЛАБ на тыс. 3 т/сутки за счет поддержания оптимального расхода HF в регенератор;

4) Повышение доли АБСК в продуктивном потоке с 97 до 98 % мас. за счет поддержания оптимального расхода серы на сжигания при заданном содержании нежелательных компонентов в исходном сырье;

5) Увеличения длительности межпромыслового цикла реактора сульфирования ЛАБ на 3–5 суток за счет поддержания оптимальной кислотности реакционной среды.

Работа поддержана Государственным Зада-нием РФ «Наука», проект FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Баннов П. Г. *Процессы переработки нефти*. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625.
2. Неволин Ф. В. *Химия и технология синтетических моющих средств*. – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 424.
3. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. *Поверхностно-активные вещества*. – Л.: Химия, 1988. – 201.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СОДЕРЖАТЕЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

А. Н. Загоруйко

Институт катализа им. Г. К. Борескова
г. Новосибирск, zagor@catalysis.ru

Каталитические процессы переработки нефтяных фракций являются основой современных технологий переработки нефти, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородных полупродуктов для нужд нефтехимии. Эффективность работы каталитических процессов во многом определяет общую эффективность нефтеперерабатывающих предприятий, так что задачи оптимизации существующих установок и разработки новых каталитических технологий весьма актуальны как в национальном, так и в международном масштабе.

Такие технологии в своем большинстве эффективно весьма сложны, поскольку включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа реакционных компонентов, так что успешное решение этих задач на сегодня возможно только на основе активного применения современных средств и методов математического моделирования.

Следует отметить, что общие модели реакторов в каталитических процессах нефтепереработки и нефтехимии в большинстве случаев аналогичны хорошо исследованным моделям каталитических реакторов с твердым катализатором и газообразной реакционной средой, а вся специфика процессов, по сути, отражается в кинетических моделях, описывающей скоро-

сти протекающих каталитических реакций. Соответственно, вся сложность таких процессов обычно концентрируется именно в их кинетических моделях.

В настоящей работе был предложен метод, в основу которого положен термодинамически содержательный подход к построению детальных кинетических моделей [1]. Этот подход включает, во-первых, записи кинетических уравнений в термодинамически содержательной форме (по закону действующих масс с учетом обратимости каждой реакции) и, во-вторых, использование термодинамических потенциалов в составе кинетических констант в этих уравнениях. Последний тезис, по сути, построен на базовых принципах неравновесной термодинамики и подразумевает, что в гомологических группах соотношения скоростей однотипных индивидуальных реакций связаны с их относительной термодинамической обусловленностью.

Применение этого подхода продемонстрировано в этой работе на примере процесса риформинга нефтяных фракций, являющемся одним из важнейших процессов переработки нефти, обеспечивающим производство высокооктановых бензинов для топливной отрасли и ароматических углеводородов для нужд нефтехимии.

В ходе этого процесса протекает несколько сотен индивидуальных каталитических реакций (ароматизации нафтенов и парафинов, крекинга и изомеризации парафинов, нафтенов и алкилбензолов, а также образования кокса) с участием нескольких сотен индивидуальных реагентов.

Построение кинетической модели и определение ее параметров проводилось для катализатора риформинга ПР-71 [2] на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной пилотной установке в реакторе проточного типа с циркуляцией водород-содержащего газа (ВСГ). В экспериментах варьировалась объемная скорость подачи сырья, температура и давление, кратность циркуляции водород-содержащего газа, а также состав сырья.

Было показано, что скорости типовых реакций для компонентов одного гомологического ряда могут быть представлены одним общим кинетическим уравнением с описанием различий в скоростях для различных гомологов за счет корректного учета влияния значений термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии Гиббса соответствующей реакции) на наблюдаемую энергию активации реакции [12]. В частности, скорости реакций ароматизации нормальных и изо-парафинов



могут быть описаны единым кинетическим уравнением:

$$W_j = k_0 \exp\left(-\frac{E + \beta \Delta G_j}{RT}\right) \left(P_{n/i-Pi} - \frac{P_{Ari} P_{H_2}^4}{K_{pj}}\right) \quad (2)$$

где k_0 – предэкспонента, E – энергия активации, ΔG_j – свободная энергия Гиббса j -ой реакции, P – парциальные давления реагентов, K_{pj} – константа равновесия j -ой реакции, β – эмпирический коэффициент. Для такого описания необходимо всего 3 кинетических параметра (предэкспонента и энергия активации плюс общий коэффициент β). При этом в рамках традиционного подхода для описания всех реакций этой группы (в общей сложности – 31 индивидуальная реакция) потребовалось бы 62 кинетических параметра.

Аналогичный подход может быть использован для описания скорости реакций гидродециклизации нафтенов, реакций раскрытия нафтенового кольца, изомеризации нафтенов и парафинов.

Для описания различия скоростей реакций гидрокрекинга парафинов (135 индивидуальных реакций)



использовалось одно общее кинетическое уравнение, в котором вариация индивидуальных скоростей задавалась в виде функции от изменения энтальпии для каждой реакции

$$W_j = k_0 \exp\left(-\frac{E + \beta' \Delta H_j}{RT}\right) \quad (4)$$

В целом, предложенная модель процесса риформинга оперирует 230 индивидуальными реакциями, в которых участвует 64 индивидуальных и групповых компонента. Такая детализация состава, в частности, обеспечивает высокую точность расчета октанового числа продукта, состава продуктового газа и энергетического баланса процесса риформинга. При этом использование описанных подходов в модели позволяет обеспечить качественно адекватное и количественно точное описание экспериментальных данных с использованием всего лишь 26 параметров.

Сравнительная характеристика кинетических моделей процесса риформинга приведена на рис. 1. Видно, что предложенная модель существенно превосходит по уровню детализации все ранее описанные в литературе кинетические модели процесса риформинга, но при этом по количеству используемых кинетических параметров она является одной из самых компактных и простых. Кроме того, по соотношению детальность/число параметров она оказывается эффективнее, чем модели, построенные на основе подхода single events [3].

Принципиально важно то, что модель отличается не только простотой и высокой точностью описания, но также и высокой прогностической силой, позволяющей использовать ее в областях параметров осуществления процесса риформинга, выходящих за пределы имеющихся экспериментальных массивов, на которых она построена. В этом плане модель чрезвычайно перспективна для применения в целях масштабирования и оптимизации процесса риформинга. Кроме того, примененный подход может оказаться весьма эффективным для описания других сложных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии, таких как крекинг и гидрокрекинг.

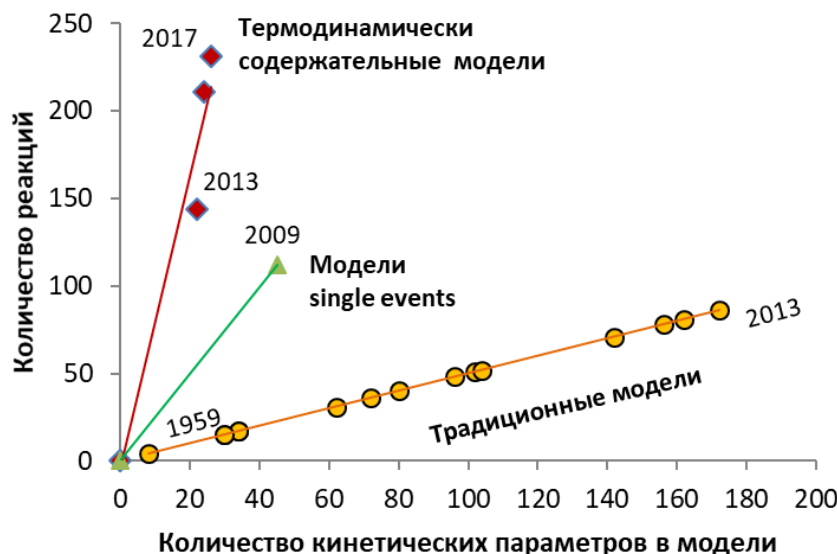


Рис. 1. Сравнительная зависимость степени детальности от сложности кинетических моделей риформинга (Информация по традиционным моделям приведена по данным обзора [4])

Список литературы

1. A. Zagoruiko, A. Belyi, M. Smolikov, A. Noskov. *Catalysis Today*, 2014. – 220–222. – P. 168–177.
2. А. С. Белый. *Кинетика и катализ*, 2005. – 46 (5). – 728–737.
3. G. Froment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5 (2014). – P. 1–6.
4. M. R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, *Applied Energy*, 109 (2013). – 79–93.

РОЛЬ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В СОСТАВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕ(ГАЗО)ХИМИИ

О. В. Климов

ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»
630090, Россия, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 5, klm@catalysis.ru

В представленной работе рассмотрены оксиды алюминия различного фазового состава, их гидроксидные предшественники и технологии их получения. Описаны алюмосодержащие катализаторы ряда крупнотоннажных процессов нефтепереработки и нефте(газо)химии, в которых оксиды алюминия выполняют принципиально разные функции. Предложены способы оптимизации алюмосодержащих катализаторов.

В настоящее время подавляющее большинство каталитических процессов нефтепереработки, нефте- и газохимии осуществляется в присутствии пористых гетерогенных катализаторов. Большую часть массы таких катализаторов составляет пористый носитель. Носитель представляет собой либо инертный в катализе материал, основная роль которого заключается в диспергировании соединений каталитически ак-

тивных металлов, либо композитный материал, содержащий и неактивные, и активные составляющие, на которые также могут быть нанесены соединения активных металлов. В качестве основного компонента носителя чаще всего используются оксиды алюминия и другие алюмосодержащие материалы – цеолиты, алюмосиликаты и т. п.

В наиболее крупнотоннажных процессах нефтепереработки, таких как риформинг бензиновых фракций, гидроочистка различных дистиллятов, носителем является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который, практически не участвуя в катализе, обеспечивает необходимое сочетание [1]:

- высокой удельной поверхности, обуславливающей высокую дисперсность частиц соединений активных металлов;

- необходимого размера пор, обеспечивающего доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активным металлам;
- высокой прочности, при заданном размере и форме гранул, которые обеспечивают диффузию сырья по всему сечению гранулы и минимальный перепад давлений по высоте реактора.

В катализаторах с композитным носителем, в котором кислотную функцию выполняют относительно крупные частицы алюмосиликатов, цеолитов или цеолитоподобных материалов, например, в катализаторах различных вариантов гидрокрекинга и депарафинизации нефтяных дистиллятов [2], гидроочистки бензина каталитического крекинга [3], ароматизации лёгких углеводородов, оксиды алюминия формируют необходимую текстуру и связывают между собой кристаллы цеолита, которые иначе невозможно гранулировать, поскольку они химически не взаимодействуют между собой. При этом, в составе катализаторов на композитных носителях частицы соединений нанесённых металлов могут локализоваться как на поверхности кислотных компонентов, так и на поверхности

Al_2O_3 , и вследствие этого могут иметь различную морфологию и различные каталитические свойства [2, 3].

Отдельный интерес представляют катализаторы, в состав которых входят разные кристаллические модификации Al_2O_3 . Примером таких катализаторов является катализатор вакуумного дегидрирования бутана, в составе которого основным компонентом носителя является $\eta-Al_2O_3$, а связующим материалом – $\gamma-Al_2O_3$ [4].

В зависимости от того, является ли Al_2O_3 основным компонентом катализатора или связующим материалом, в процессе приготовления носителей в качестве исходных материалов используются гидроксиды алюминия различного фазового и химического состава (например, бемит $AlOOH$, байерит $Al(OH)_3$), или же одного фазового состава, но с различной морфологией частиц [1, 3–5]. Соответственно, для улучшения катализаторов необходимо использовать при их приготовлении только те гидроксидные предшественники, фазовый и химический состав, размеры и форма частиц которых оптимальны для данного типа катализаторов.

Список литературы

1. O. V. Klimov, K. A. Leonova, G. I. Koryakina et al. // *Catal. Today*, 2014. – V. 220–222. – P. 66–77. – <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.001>.
2. M. O. Kazakov, M. Yu. Smirnova, M. E. Dubinin et al. // *Fuel*, 2023. – V. 344. – 128085. – <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128085>.
3. E. A. Avdeenko, K. A. Nadeina, T. V. Larina et al. // *J. Korean Chemical Society*, 2022. – V. 66. – № 5. – P. 349–361. – DOI: 10.5012/jkcs.2022.66.5.349.
4. D. A. Nazimov, O. V. Klimov, I. G. Danilova et al. // *J. Catalysis*, 2020. – V. 391. – P. 35–47. – DOI: 10.1016/j.jcat.2020.08.006.
5. V. V. Danilevich, K. A. Nadeina, E. Yu. Gerasimov, *Micr. Mes. Mater.*, 2022. – V. 335. – 111800: 1–11. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111800.

ПЕРСПЕКТИВЫ И ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕ(ГАЗО)ХИМИИ В РОССИИ

А. С. Носков

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН»

В докладе представлены данные о тенденциях развития нефтегазохимической промышленности России с учетом сырьевого потенциала и стоимостных характеристик продуктов. Дано краткое описание перспективных направлений исследований и разработок по переработке природного газа в высоко маржинальную продукцию.

Основным направлением развития процессов нефте(газо)химии является разработка новых и совершенствование применяемых в этих процессах гетерогенных катализаторов. Приводятся сведения о тенденциях развития и объемах потребления катализаторов в нефте(газо)химических процессах. Дано краткое описание базовых сырьевых компонентов, необходимых при

производстве катализаторов – оксида алюминия, синтетических цеолитов, силикагелей.

В заключительной части доклада приводится описание основных направлений развития методов математического моделирования каталитических процессов. Современные методы моделирования позволяют использовать расчеты на основе молекулярной динамики для анализа протекающих каталитических процессов. Для сложных, многокомпонентных реакций применяются методы, основанные на интегрировании групп реакций. Это продемонстрировано на при-

мере моделирования процесса гидрокрекинга. Для ряда процессов возможно моделирование с учетом детального механизма каталитических превращений реагентов. Развитие методов вычислительной гидродинамики уже обеспечивает возможность расчета каталитических реакторов с одновременным учетом протекания каталитических реакций и особенностей движения газожидкостных потоков реагирующей смеси.

В заключении доклада приведены сведения о перспективных направлениях развития нефте(газо)химии.

Секция 1

Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

ТЕМПЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ: РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ И БИОСОВМЕСТИМЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

К. В. Гржегоржевский, А. Д. Деникаев, А. Е. Левченко, Е. А. Рудакова,
А. А. Шмидт, А. В. Прокофьева, Д. В. Боровых

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Мира 19, kirillvalentinovich@urfu.ru

Рациональный дизайн функциональных материалов опирается на прецизионный контроль молекулярной и супрамолекулярной структуры. В свою очередь, последний тесно связан с процессами самосборки в растворах отдельных элементов, которые являются частью динамических структурных библиотек. Использование для дизайна материалов гибридных органо-неорганических систем расширяет возможные способы предания материалу целевых свойств, в частности, фотокаталитических, сенсорных и многих других. В основе процесса самосборки могут лежать различные термодинамические условия, но общим является протекание элементарных актов молекулярного распознавания. Именно благодаря настройке молекулярной комплементарности между составляющими гибридного материала можно вести направленный дизайн его структуры и, как следствие, свойств.

Альтернативой сложному процессу модификации органических структур, который, в частности, может ухудшить желаемые свойства молекулы в процессе настройки ее комплементарности, является использование темплатов, которые способны формировать заданное молекулярное окружение. К таким неорганическим наноразмерным темплатам относится используемый нами полиоксометалланный (ПОМ) Кеплерат $\{Mo_{132}\} = (NH_4)_{42}[Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^V O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot (\sim 300H_2O) \cdot (\sim 10CH_3COONH_4)$. В водных растворах $\{Mo_{132}\}$ диссоциирует с образованием многозарядного макроаниона (3 нм, заряд 42-), поверхность которого может быть

гибко функционализирована за счет электростатических взаимодействий, водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, а также хаотропного эффекта и ковалентных связей.

В рамках синтетической стратегии по созданию супрамолекулярных фотокаталитических систем нами изучен темплатный эффект $\{Mo_{132}\}$ по отношению к катионным органическим красителям ксантенового ряда [1] и порфирина H_2TMPyP [2], показана возможность управления процессами агрегации красителей на поверхности ПОМ, что опосредует эффективность фотопереноса электрона в системе. На следующем этапе изучения возможностей использования Кеплерата $\{Mo_{132}\}$ в качестве супрамолекулярного темплата нами разработана оригинальная методика ковалентной модификации поверхности ПОМ через кремнийорганический линкер (АПТМС) [3]. В результате нам удалось привить молекулы флуоресцеина, что привело к возникновению полосы переноса заряда от ПОМ к молекуле красителя. Предложенная методика ковалентной модификации была также успешно использована для конъюгации $\{Mo_{132}\}$ с молекулами стеариновой кислоты, что позволило создать нановезикулы для инкапсуляции молекул различных красителей.

Продолжением данной тематики стала разработка методики конъюгации с органическими красителями в различных органических растворителях, в том числе, в неполярных (слабополярных) средах. В результате последовательной модификации ПОМ молекулами АПТМС, те-

трабутиламмонием бромидом (ТБАБ) и синтезированным нами NHS-эфиром эозина-Y (EY) удалось впервые получить конъюгат $\{Mo_{132}\}@EY$. Анализ фотофизических характеристик позволяет говорить об успешности предложенной стратегии и открывает широкие возможности последовательной модификации поверхности наноразмерного темплата $\{Mo_{132}\}$ молекулами различных органических красителей через click-реакции для тонкой настройки фотокаталитических характеристик системы.

С позиции макроскопических, коллективных, эффектов, альтернативной стратегией ис-

пользования ПОМ в качестве темплата служит проявление хаотропного эффекта. В совокупности с электростатическими взаимодействиями данный подход позволил нам получить полу-взаимопроницаемые хитозан-полиакриламидные (Хит-ПААМ) сетки, в которых ПОМ опосредует pH-зависимый релизинг гостевых молекул. Кроме того, нами обнаружено неньютонское поведение растворов ПААМ при введении ПОМ, что имеет большой потенциал для дизайна smart-материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 21-73-00311.

Список литературы

1. Grzhegorzhevskii K. et al. // *Chem. – A Eur. J.*, 2020. – Vol. 26. – № 25. – P. 5685–5693.
2. Grzhegorzhevskii K. et al. // *Chem. Commun.*, 2023. – Vol. 59. – № 1. – P. 86–89.
3. Grzhegorzhevskii K. V. et al. // *Inorg. Chem. Front.*, 2022. – Vol. 9. – № 7. – P. 1541–1555.

ИОДИДНЫЕ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) В ОБРАЗОВАНИИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Д. М. Иванов

СПбГУ, Институт Химии

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, просп. Ленина, 30, d.m.ivanov@spbu.ru

Галогенные связи (ГС) – аналог водородных связей, в которых функцию атома водорода выполняет атом галогена [1]. Благодаря своей более высокой направленности эти нековалентные взаимодействия нашли широкое применение в построении супрамолекулярных систем, создании новых материалов, а также в нековалентном катализе, стабилизации взрывчатых веществ, управлении фотофизическими свойствами, в биохимии и фармацевтике [2].

В большинстве случаев участниками галогенных связей выступают чисто органические молекулы, однако и металлосодержащие системы могут быть вовлечены в образование подобных межмолекулярных взаимодействий. Ранее в серии работ [3–6] мы показали, что хлоридные и бромидные диалкилцианамидные комплексы платины (II) общего строения *транс*- $[PtX_2(NCNR_2)_2]$ ($X = Cl, Br$) могут быть закристаллизованы с галогеналканами с образовани-

ем ГС как с галогенидными лигандами, так и с участием нуклеофильного центра Pt^{II} .

В продолжение этих работ мы продемонстрировали, что аналогичные иодидные комплексы *транс*- $[PtI_2(NCNR_2)_2]$ также образуют аддукты с галогеналканами, где по данным рентгеноструктурного анализа были зафиксированы ГС и с иодидами, и с платиной(II), и даже бифуркатные взаимодействия $R-I \cdots (I-Pt^{II})$ (Рис. 1). Эти же комплексы удалось закристаллизовать и с молекулярным иодом с образованием аналогичных ГС, при этом не наблюдалось окисления платины (II). Наконец, один из комплексов удалось закристаллизовать с иодидами германия (IV) и олова (IV), и в соответствующих аддуктах впервые были задетектированы уникальные взаимодействия $M-I \cdots I-Pt^{II}$ ($M = Ge, Sn$). Экспериментально зафиксированные нековалентные взаимодействия были подтверждены последующими квантово-химическими расчёта-

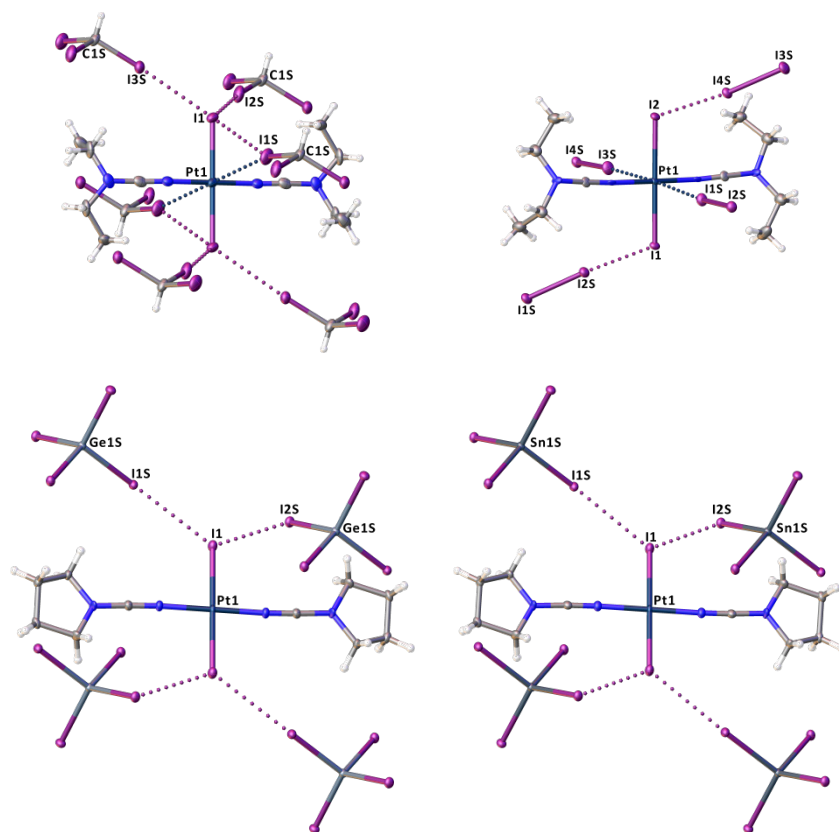


Рис. 1. Галогенные связи в аддуктах $\text{trans-[PtI}_2(\text{NCNR}')_2]$ с иодоформом, иодом, иодидом германия (IV) и иодидом олова (IV)

ми, которые подтвердили как их наличие, так и фальшности участников взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10021).

Список литературы

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*. 2013. Vol. 85. № 8. P. 1711–1713.
2. Berger G., Frangville P., Meyer F. // *Chemical Communications*. 2020. Vol. 56. P. 4970–4981.
3. Ivanov D.M., Kirina Yu.V., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kukushkin V.Yu. // *Chemical Communications*, 2016, Vol. 52. P. 5565–5568
4. Baykov S.V., Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. // *Crystal Growth & Design*. 2018. Vol. 18. P. 5973–5980.
5. Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Matveychuk Yu.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *Crystal Growth & Design*. 2019. Vol. 19. № 2. P. 1364–1376
6. Cheranyova A.M., Ivanov D.M. // *Crystals*. 2021. Vol. 11. № 7. P. 835.

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ p-ЭЛЕМЕНТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОТОЙ И ОСНОВАНИЕМ ЛЬЮИСА

А. В. Помогаева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
199031 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, anpapotogaeva@gmail.com

Развитие новых технологий требует контролируемого создания материалов с заданным элементным составом и свойствами. Композитные материалы элементов 13, 14, 15, 16 групп с высокой химической и термической устойчивостью широко применяются в микроэлектронике для создания керамических материалов и функциональных полимеров [1].

В докладе будут представлены результаты квантово-химических расчётов смешанноэлементных соединений p-элементов, их структурных и термодинамических характеристик. Будет продемонстрирована эффективность стабилизации валентно-изоэлектронных алканам композитных структур за счет донорно-акцепторных взаимодействий [2] и показаны изменения

структурных и энергетических особенностей в зависимости от групп составляющих p-элементов [3, 4].

В докладе также будет предложен анализ теоретических возможностей синтеза соединений, стабилизированных только кислотами Льюиса [4], только основаниями Льюиса [5], а также совместно кислотой и основанием Льюиса [6]. Будет показано, что одновременное использование сильных кислот и оснований Льюиса позволяет стабилизировать цепные олигомеры, в то время как без донорно-акцепторной стабилизации более стабильными являются циклические олигомеры.

Работа поддержана грантом РФФИ-DFG 21-43-04404.

Список литературы

1. Mück L. A., Timoshkin A. Y., Frenking G. // *Inorg. Chem.*, 2012. – Vol. 51. – № 1. – P. 640–646. Staubitz A., Robertson A. P. M., Sloan M. E., Manners I. // *Chem. Rev.*, 2010. – Vol. 110. – P. 4023.
2. Vogel U., Timoshkin A. Y., Scheer M. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001. – Vol. 40. – P. 4409.
3. Pomogaeva A. V., Timoshkin A. Y. // *J. Phys. Chem. A*, 2021. – Vol. 125. – № 16. – P. 3415.
4. Pomogaeva A. V., Lisovenko A. S., Zavgorodnii A. S., Timoshkin A. Y. // *J. Comput. Chem.*, 2023. – Vol. 44. – № 3. – P. 218.
5. Schwan K.-C., Timoshkin A. Y., Zabel M., Scheer M. // *Chem.-Eur. J.*, 2006. – Vol. 12. – P. 4900.
6. Hegen O., Marquardt C., Timoshkin A. Y., Scheer M. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. – Vol. 56. – P. 12783.

УНИКАЛЬНЫЙ РЕСУРС ИЛИ БЕСПОЛЕЗНЫЕ ОТХОДЫ?

Т. Г. Черкасова

КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева
Кемерово, ctg.htnv@kuzstu.ru

В Сибирском Федеральном округе России около половины электроэнергии обеспечивает угольная генерация, от использования которой остается огромное количество твердых золошлаковых отходов (ЗШО). К этому количеству добавляются отходы обогатительных фабрик. Золоотвалы занимают значительные площади, пылят, загрязняют грунтовые воды и почвы, нанося ущерб окружающей среде. Накопленный их объем по стране приближается к двум миллиардам тонн, перерабатывается частично менее

10 %. Возрастающие объемы накоплений приводят к постоянно увеличивающимся экологическим и экономическим издержкам. В то же время известно, что в состав ЗШО и шламов входят практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева, в том числе токсичные [1–3].

Анализы проведенных нами исследований рентгенофлуоресцентным анализом, методами оптико-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, показывают,

что преимущественную долю ЗШО и отходов обогатительных фабрик составляют матричные элементы: оксиды кремния, железа, алюминия, калия, магния. Кроме того, в изученных образцах установлено наличие целого ряда металлов (Mn, Sr, Ga, Ti, Cr, Ge, Ni, Mo, V, Zr; Sc, Y, Yb, La, и другие РЗЭ, Ag, Au, Nb, Be, Pb, Sn, Cu, Zn, Co и др.), представляющих в настоящее время большую коммерческую ценность. Содержание в исходном сырье отдельных элементов этого ряда колеблется от промышленно значимых до близких к таковым и, учитывая большие объемы заскладированных и вновь поступающих отходов (шламы, шлаки, порода, зола), выделение редких и драгоценных металлов является рентабельным даже при низкой концентрации некоторых из них. Редкие и редкоземельные элементы (РиРЗЭ) по их содержанию относятся к микроэлементам в ЗШО. В то же время в эпоху создания и развития высокотехнологичных производств эти металлы вызывают наибольшую озабоченность среди развитых и развивающихся стран в связи с сильной интеграцией в производственные цепочки высокотехнологичных отраслей промышленности и уровнем неопределенности в обеспечении этим видом сырья. Для России, находящейся в условиях санкционных ограничений и вынужденной импортировать многие виды РиРЗЭ, жизненно необходимо импортозамещение. В 2019 году Россия произвела около 2,7 тыс. тонн редкоземельных металлов, ее доля на мировом рынке не превышает 2%. Кроме того, мир движется к увеличению доли низкоуглеродной энергетики, что, прежде всего, влечет за собой отказ от угля как энергоносителя и необходимость получения из него и продуктов его сжигания материалов с высокой добавленной стоимостью. Содержание редких и редкоземельных элементов в ЗШО невелико, однако, чем выше ценность этих компонентов, тем ниже

промышленный кондиционный минимум по требованиям к их запасам и содержанию.

Наличие большого количества матричных элементов предполагает возможности извлечения железа, а также создания производства строительных материалов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ЗШО кузнечных углей содержатся промышленно значимые кондиции циркония, ниобия, галлия, молибдена, ванадия, селена, гафния и золота. Содержания скандия, иттрия, церия, неодима, иттербия, самария близки к промышленно значимым. Нет данных по минимальным содержаниям вольфрама, рутения, празеодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, определяющим промышленную значимость зол углей как источников рудного сырья, минимальные содержания остальных РиРЗЭ ниже промышленно значимых кондиций, однако, все они содержатся в кузнечных углях. Особенно важно отметить, что в ЗШО имеется значительное количество редкоземельных металлов иттриевой группы, представляющих высокую и непрерывно растущую ценовую категорию вследствие большой востребованности в высокотехнологичных отраслях современной экономики. В качестве положительного момента следует также отметить незначительные содержания токсичных (ртути, таллия, кадмия и др.) и радиоактивных (уран, торий) элементов в золошлаковых отходах кузнечных углей. Таким образом, по содержанию промышленно значимых кондиций ЗШО кузнечных углей перспективны для извлечения концентратов ценных редких и редкоземельных элементов, и отработанные технологии их извлечения создадут возможности для получения востребованных продуктов с высокой добавленной стоимостью [5, 6].

Только в результате комплексной переработки отходов, которая, к сожалению, отсутствует в России, будет достигнута рентабельность процесса.

Список литературы

1. Скурский М. Д. Золото-редкометалльно-нефтегазоугольные месторождения и их прогноз в Кузбассе. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2005. – 627 с.
2. Рашевский В. В., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Качество углей ОАО СУЭК. – М: Кучково поле, 2010. – 574 с.
3. Мелентьев Г. Б. Редкоземельные приоритеты в России. Редкие земли, 2014. – № 3. – С. 18.
4. Шпирт М. Я., Рубан В. А., Иткин Ю. В. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей. – М: Недра, 1990. – 224 с.
5. Cherkasova T. G., Cherkasova E. V., Tikhomirova A. V. et al. // Metallurgist, 2021. – V. 65. – P. 1324.

6. Cherkasova T. G., Subbotin S. P., Cherkasova E. V. et al. // *Coke and Chemistry*, 2022. – V. 65. – P. 26.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЭГИЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Ага-Тагиева Саяра

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Омелянчик А. С.

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
agatagiyewas@gmail.com

Магнитные наночастицы (МНЧ) применяются в биомедицине для доставки лекарств, в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ), гипертермии раковых клеток и маркировки клеток. Также использование МНЧ в качестве наноадсорбентов проложило путь к новому классу стратегий магнитной сепарации для очистки воды, в которой сорбент извлекается из растворителя с помощью внешнего магнитного поля. Но для всех этих применений, поверхность МНЧ должна быть модифицирована для получения стабильных во времени коллоидных суспензий.

ПЭГ с длинными полимерными цепями хорошо растворим в воде и в значительной степени нетоксичен, поэтому он нашел применение для покрытия наноматериалов, а также для доставки биологических молекул лекарственных средств. Несмотря на то, получению МНЧ с покрытием ПЭГ было посвящено значительное количество работ, задача поиска экологичного и эффективного метода получения таких систем остаётся актуальной задачей.

Целью данной работы является получение магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и покрытие их поверхности полиэтиленгликолем (ПЭГ). В этом исследова-

нии был использован двухстадийный метод синтеза для получения наночастиц оксида железа с покрытием из ПЭГ, чтобы сохранить размер магнитного ядра и исследовать влияние количества ПЭГ на магнитные свойства полученного материала. Было показано, что модификация поверхности МНЧ с помощью ПЭГ приводит к уменьшению намагниченности насыщения, но улучшает коллоидные свойства водных суспензий наночастиц. Важно отметить, что поверхность ПЭГ может быть в дальнейшем функционализирована для конкретного применения, например, в биомедицине и области защиты окружающей среды. Процедура модификации поверхности, описанная в данной работе может выполняться в воде комнатной температуры и не требует каких-либо строгих условий. Впервые для такого метода синтеза было исследовано влияние величины нагрузки ПЭГ на структурные и магнитные свойства наночастиц.

Предложенный в этой работе подход может быть применен для получения биосовместимых, магнитных суспензий, которые могут быть применены в области биомедицины, а также в качестве сорбентов в области очистки воды от тяжелых металлов и органических красителей.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С АВТОГОРЕНИЕМ

Г. Р. Азимова, У. Р. Гулиева

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией С. М. Зулфугарова

Институт катализа и неорганической химии Министерства науки и образования Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113, kqki@kqki.science.az

Активность катализаторов зависит от химического состава, природы активных центров, дисперсности, структуры поверхности катализа-

тора, наличия в структуре различных дефектов. Известно, что твердые вещества с дефектной поверхностью обладают более высокой каталити-

ческой и адсорбционной активностью по сравнению со структурой совершенного кристалла и используя различные методы синтеза, можно повысить дефектность внешней поверхности кристаллов. С этой точки зрения золь-гель метод с автогорением является перспективным методом синтеза активных катализаторов для различных реакций. Этот метод можно рассматривать как разновидность СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) метода, но протекающего при более низких температурах. Горение возникает при кратковременном тепловом воздействии на систему, в которой инициируется экзотермическая реакция, благодаря которой дальнейшее горение происходит за счет собственного тепловыделения. При этом происходят различные физико-химические превращения – плавление, химическая реакция, диффузия, которые влияют на формирование состава и структуры.

Для окислительного катализа представляют интерес металлы с переменной степенью окисления, для которых известны двойные оксиды, которые можно рассматривать как твердые растворы переменного состава, в которых отклонения от стехиометрического состава ведут к формированию структурных дефектов различных типов [1–2]. Нами синтезированы двойные и тройные оксидные системы золь-гель методом с автогорением на основе переходных металлов Co, Cu, Mn, Fe, которые проявили высокую активность в низкотемпературном (110–150 °C) окислении монооксида углерода в диоксид. Прекурсорами для синтеза указанных систем были нитраты солей соответствующих металлов: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и в качестве органического реагента лимонная кислота. Рентгенофазовый анализ продуктов горения был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Рентгенофазовый анализ полученных систем показал формирование в их составе различных фаз в зависимости от соотношения метал-

лов. Так, в двойных системах Co–Mn и Cu–Mn наряду с оксидами образуются соответствующие манганиты шпинельной структуры (таблица 1).

Таблица 1. Фазовый состав двойных оксидных систем

Катализатор	Фазовый состав
Co : Mn = 1 : 1	CoMn_2O_4 48 %
	Mn_3O_4 29,5 %
	Co_3O_4 22,5 %
Cu : Mn = 1 : 1	CuMn_2O_4 69,3 %
	CuO 25,5 %
	Mn_2O_3 5,1 %
Cu : Mn = 2 : 1	CuMn_2O_4 50,1 %
	CuO 49,9 %

Тройные композиции характеризуются более сложным составом. Так, в системе Cu–Mn–Fe наряду с двойными оксидами марганца и железа образуются ферриты марганца, меди, манганит меди, марганецзамещенные ферриты меди (CuFe_2O_4 ; CuMn_2O_4 ; $\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{2,02}\text{O}_4$; $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$; $\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{2,57}\text{O}_4$). А на дифрактограмме тройной системы Co–Mn–Fe наблюдаются рефлексy CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 . Оксидная система Co–Cu–Fe состоит из следующих фаз: CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CoCu_2O_3 , CuO .

Высокая активность синтезированных катализаторов в низкотемпературном окислении монооксида углерода при наличии в их составе оксидных и шпинельных фаз может быть связана с различной координацией поверхностного кислорода с разными атомами металлов структуры. Так, размещение ионов переходных металлов в октаэдрических вакансиях шпинелей приводит к тому, что энергия связи Me–O уменьшается, что способствует более легкому электронному переходу и тем самым повышению скорости протекания реакции окисления.

Список литературы

1. *Jupille J., Thornton G. (Eds.) Defects at Oxide Surfaces. Springer Intl. Publishing, Switzerland, 2015. – 480 p.*
2. *Wingrave J. A. Oxide Surfaces. Marcel Dekker, Inc., 2001. – 521 p.*

ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СОЛЕЙ

Д. В. Алексеев

Научный руководитель – к.х.н, с.н.с. Ю. Г. Матейшина

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Россия, г. Новосибирск, d.alekseev1@list.ru

Наноалмазы – это уникальный углеродный материал, обладающий относительно высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$), термически стабильный до высоких температур ($T \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$), химически инертный по отношению к большинству химических веществ. В нашем исследовании были проведены эксперименты по внедрению наноалмазов в состав твердого композиционного электролита как дисперсной добавки для увеличения ионной проводимости. В ранних исследованиях для этих целей использовались различные оксидные системы, однако все их них характеризуются высокой молекулярной массой относительно углерода [1]. Большим преимуществом наноалмазов по сравнению с оксидами является их малая атомная масса, поэтому введение наноалмазов в состав композиционного твердого электролита приведет к существенному увеличению всех удельных характеристик конечного устройства в расчете на единицу массы.

Уникальность наноалмазной добавки также заключается в наличии на ее поверхности полифункциональной оболочки и возможности ее модификации различными способами [2]. Подбор методов функционализации позволяет добиться либо усиления адгезии между компонентами в композите, либо увеличения значений удельной поверхности наноалмазов, что приводит к росту удельной проводимости композитов на их основе.

Задачей данного исследования является разработка твердого композиционного неорганического электролита, обладающего относительно малым весом и повышенным значением ионной проводимости по отношению к чистой соли. Композиционные твердые электролиты такого типа чаще всего получают по керамической

методике: ионная соль и наноалмазы тщательно перемешиваются и прогреваются при температуре, близкой к температуре плавления соли [3]. Таким образом, были синтезированы композиционные твердые электролиты «МХ – наноалмаз», включающие ионогенные неорганические соли: MClO_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), MNO_2 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), AgX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), исследованы их термические и транспортные свойства.

В ходе наших исследований было показано, что твердые композиционные электролиты на основе наноалмазной инертной добавки обладают ионной проводимостью, превышающей проводимость композитов с использованием оксидов. В группе композитов с перхлоратами щелочных металлов, на примере композиционных твердых электролитов на основе перхлората лития были синтезированы и исследованы составы $(1-x) \text{LiClO}_4 - x \text{C}_{\text{Наноалмазы}}$ ($0 < x < 0,92$, x -мольная доля). Наивысшим значением проводимости характеризуется электролит $0,1 \text{LiClO}_4 - 0,9 \text{C}_{\text{Наноалмазы}}$ с удельной проводимостью $\sigma = 5 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sigma = 2 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ при $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ и высоким значением потенциала электрохимического разложения (около 4 В) [2]. Значения проводимости изобретенного композиционного электролита сопоставимо с проводимостью композитов на основе оксидных систем, однако масса его меньше, что является основным преимуществом. Это позволяет использовать такие композиты, например, в твердотельных суперконденсаторах. Подобное свойство наноалмазов – выступать в качестве эффективного допанта в твердых композиционных электролитах – можно наблюдать не только в композитах с проводимостью по катионам лития, но и другим щелочным металлам, например, цезия [3, 4], серебра [5].

Список литературы

1. Уваров Н. Ф., Композиционные твердые электролиты, Изд. СО РАН, Новосибирск, 2008. – 258 с.
2. Mateyshina Y. G.; Alekseev D. V.; Uvarov N. F. Ionic Transport in CsNO_2 -Based Nanocomposites with Inclusions of Surface Functionalized Nanodiamonds. *Nanomaterials*, 2021. – 11. – P. 414.

3. Alekseev D. V., Mateyshina Yu. G., Komarov V. Yu., Sevast'yanova E. V., Uvarov N. F. Synthesis and characterization of solid composite electrolytes LiClO_4 – Nanodiamonds, *Materials Today: Proceedings*, 2020. – 31. – 3. – P. 576–579.
3. Alekseev D. V., Mateyshina Y. G. & Uvarov N. F. Transport Properties of LiClO_4 – Nanodiamond Composites. *Russ J Electrochem*, 2021. – 57. – P. 1037–1045.
4. Yu. Mateyshina, N. Uvarov, The effect of oxide additives on the transport properties of cesium nitrite, *Solid State Ionics*, 2018. – 324. – P. 1–6.
5. Yu. Mateyshina, D. Alekseev, N. Uvarov, The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Materials Today: Proceedings*, 2020. – 25. – 3. – 373–376.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ СРЕДНЕГО УРАЛА

Е. В. Андреев

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, egor12a@mail.ru

В производстве бесцветных стеклянных изделий, как правило, используют дорогостоящий обогащенный кварцевый песок, который привозят из Центральной России. Использование местного камышловского диатомита и мраморной крошки г. Березовского позволит снизить себестоимость продукции не только за счет уменьшения стоимости сырья и транспортных расходов, но и за счет экономии энергии на получение стекломассы, т.к. температуры для стекловарения потребуются менее высокие, на 100–150 градусов ниже обычной.

Целью данной работы было исследование возможности производства стёкол на основе диатомита, содержащего в своей структуре аморфный кремнезем (химический состав представлен в табл. 1), и местной мраморной крошки. Недостающие щелочесодержащие материалы вводим содой, при необходимости, и сульфатом натрия.

На основе диатомита с добавкой карбоната кальция и соды синтезировали стекла, отвечающие составу, приведенному в таблице 1.

Стекла синтезировали при температуре 1350–1400 °С, отжигали при 540–550 °С. В результате получили однородные, прозрачные, темно-зеленого цвета стекла. Свойства исследовали и рассчитывали как аддитивными методами [1], так и экспериментальными.

Силу поверхностного натяжения (σ) и плотность (ρ) определяли по методу неподвижной капли, в результате были получены значения σ равным 323 мДж/м², плотность – 2634 кг/м³, расчеты по методу А. А. Аппена показали σ равным 273 мДж/м², ρ – 2619 кг/м³.

На кварцевом dilatометре DIL 402C были выявлены температурные особенности стекла, а вместе с ними рассчитаны значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР): $\alpha_{t_1-t_2} = 98 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

В своей основе стекло имеет состав, удовлетворяющий условиям для расчёта температурно-вязкостной зависимости расплава стекла по методу М. В. Охотина. Зависимость соответствует уравнению $\lg \eta = 3 \cdot 10^8 \cdot T^{-2,684}$, достоверность аппроксимации составляет 0,9995.

Рентгенофазовый анализ диатомита показал наличие аморфной фазы кварца, поэтому температура варки стекломассы довольно низка и составляет 1350 °С. С помощью dilatометрической кривой (рис. 1) определены температура стеклования 554 °С и температура начала деформации стекла 606 °С, что соответствует значениям на графической зависимости, рассчитанной по М. В. Охотину.

Синтезированные монолитные стёкла обладают достаточными для строительных стекол

Таблица 2. Химический состав стекла на основе диатомита, мас %

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3
60,0	6,0	1,1	16,4	11,5	1,1	2,9	0,2	0,8

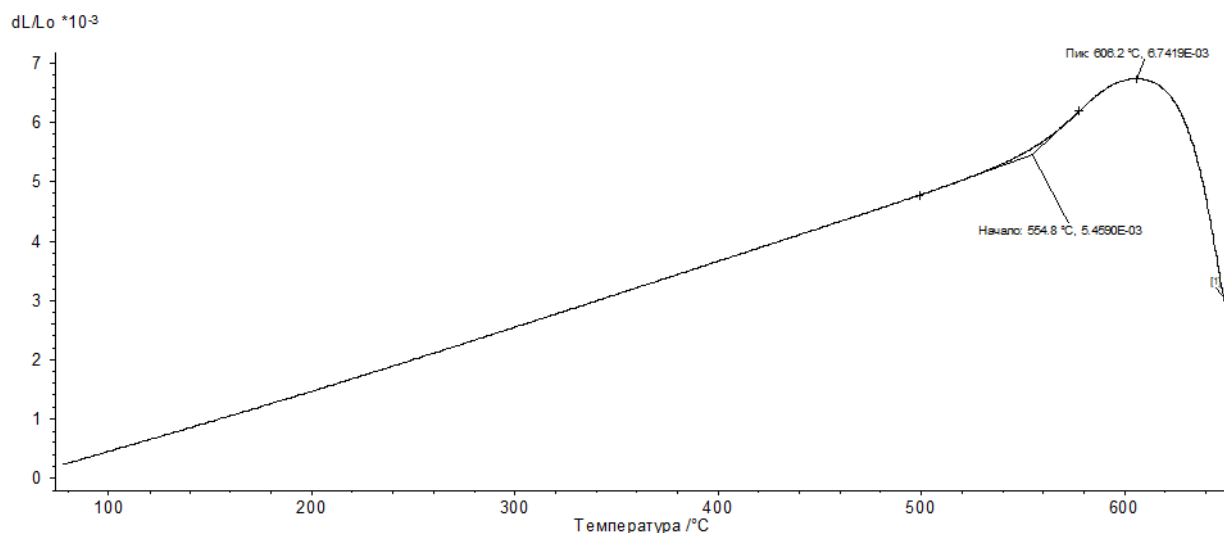


Рис. 1. Дилатометрическая кривая для диатомитового стекла

плотностью, химической и механической прочностью [2], но в дальнейшем из этого стекла будет получен гранулят и изготовлен пеностекло щебень, который необходимо исследовать с це-

лью использования в качестве теплоизоляционного материала. Это второй этап научно-исследовательской работы.

Список литературы

1. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. *Расчёты по химии и технологии стекла*. – М: Стройиздат, 1972. – 240 с.
2. Гуляян Ю. А. *Технология стекла и стеклоизделий*. – Владимир: Транзит-ИКС, 2015. – 712 с.

ВЛИЯНИЕ ВИДА АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ГЦПВ

Аунг Чжо Ньейн, А. А. Китаева

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, 55pen@mail.ru, aungkyawnyein.94@gmail.com

Гипсовые вяжущие чаще всего используют в сухих строительных смесях и гипсобетонах. Вводя в гипсовое вяжущее портландцемент и активные минеральные добавки можно добиться придания ему гидравлических свойств и повысить водостойкость. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие являются наиболее оптимальным сочетанием этих компонентов (ГЦПВ) [1].

Для исследования были выбраны гипсовое вяжущее (ГВ) – гипс строительный марки Г-5 Б(II) производства ООО «Пешеланский гипсовый завод», портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 42,5Н производства ООО «ХайделбергЦемент Рус» и активные минеральные добавки: метакаолин ООО «Пласт-Рифей», трепел, опока и микрокремнезем. Для модифицирования со-

става использовали замедлитель схватывания SikaRetarder-12.

Состав ГЦПВ определялся на основании методики по ТУ 2131-62-89 [2], когда из ГВ, ПЦ и АМД готовится водная суспензия, и на 5 и 7 сутки определяется количество поглощенного СаО.

Полученные результаты показали, что составы ГЦПВ с метакаолином, трепелом и опокой имеют следующее соотношение компонентов, %: ГВ 53,33; ПЦ 33,33; АМД 13,33, а состав с микрокремнеземом: ГВ 57,14; ПЦ 35,71; АМД 7,14 %.

ГЦПВ быстро схватывается, поэтому изучение свойств проводилось с добавкой-замедлителем и без нее. В присутствии SikaRetarder наблюдается снижение водопотребности и од-

новременное увеличение сроков схватывания (таблицы 1 и 2). Наибольшее снижение НГ характерно для ГЦПВ с метаксаолином и микрокремнеземом.

Разное значение нормальной густоты (водопотребности) привело и к разным значениям прочности, водостойкости и водопоглощения (таблица 3).

Состав с микрокремнеземом обладает меньшей водопотребностью в сравнении с остальными рассматриваемыми в работе ГЦПВ. На 7 сут твердения образцы обладают высокой водостойкостью, коэффициент размягчения составляет 0,87, а к 28 сут возрастает до 0,96. Составы ГЦПВ с микрокремнеземом и метаксаолином имеют высокую прочность при изгибе и сжатии.

Таблица 1. Влияние добавки-замедлителя на свойства ГЦПВ с микрокремнеземом

Виды АМД	Количество SikaRetarder-12, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин.	
			начало	конец
микро-кремнезем	0	38,5	2,5	3,5
	0,1	37,4	3,5	4,5
	0,3	36,1	4,0	5,5
	0,5	32,9	5,0	6,5

Таблица 2. Влияние добавки-замедлителя на свойства ГЦПВ с метаксаолином, опокой и трепелом

Виды АМД	Количество SikaRetarder-12, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин.	
			начало	конец
метаксаолин	0	46,5	1,5	3,0
	0,1	45,3	2,5	4,0
	0,3	43,8	3,5	5,0
	0,5	42,1	4,5	6,0
трепел	0	42,3	2,0	3,0
	0,1	42,1	2,0	3,0
	0,3	41,3	2,5	3,5
	0,5	40,2	2,5	3,5
опока	0	42,4	2,0	3,0
	0,1	42,2	2,0	3,0
	0,3	41,1	2,5	3,5
	0,5	40,0	2,5	3,5

Таблица 3. Результаты испытаний ГЦПВ

Виды АМД	Срок твердения, сут.	Прочность, МПа		Водостойкость K_p	Водопоглощение W , %
		при изгибе	при сжатии		
	1	4,2	10,5	—	—
	28	10,2	35,2	0,94	8,4
	1	3,6	9,7	—	—
	28	7,2	29,5	0,89	11,2
	1	3,9	9,8	—	—
	28	6,5	21,2	0,86	11,8
	1	4,8	12,3	—	—
	28	10,5	37,3	0,96	8,3

Список литературы

1. Потапова Е. Н. *Сухие строительные смеси*. – М: Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. – 376 с.
2. ТУ 2131-62-89 *Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее. Технические условия*. – М: Издательство стандартов, 1989.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР ИЗ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

А. В. Беляева

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина 30, avb109@tpu.ru

Стеклянные микросферы представляют собой сферические частицы, диаметр которых варьируется в диапазоне от 10 до 300 мкм. К основным характеристикам стеклянных микросфер относят такие свойства, как низкая истинная плотность (0,22–0,45 г/см³), относительно высокая прочность (до 100 МПа), негорючесть, химическая стойкость [1]. Полые стеклянные микросферы нашли свое применение в областях теплоизоляции и энергосбережения зданий, корабле- и самолетостроения, автомобильной промышленности, в качестве микрокапиллярных емкостей для хранения водорода, в области нефтегазодобычи в виде облегченной добавки в тампонажные растворы, а также их вводят в покрытия и краски [2].

В данной работе с целью получения микросфер было выбрано стекло системы Na₂O–CaO–B₂O₃–SiO₂. Основными компонентами стекольной шихты использовались следующие материалы: кремнезем, кальцинированная сода, борная кислота, оксид кальция, глинозем и сульфат натрия.

В отличие от существующих составов стекол, используемых для получения микросфер, исследуемое стекло содержит более высокое количество SiO₂, более низкое количество Na₂O, а также относительно высокое содержание B₂O₃ по сравнению с составом № 1 [3, 4]. Сравни-

тельный анализ состава стекол представлен в таблице 1.

Сваренное исследуемое стекло было измельчено с использованием планетарной мельницы до порошка со средним размером частиц 10 мкм. Подготовленный стеклопорошок обрабатывали в пропано-воздушном факеле при максимальной температуре 1900 °С с получением полых микросфер.

На электронных микроснимках микросфер, представленных на рисунке 1, полученных при оптимальном режиме, видна высокая сферичность оплавленных частиц, относительно небольшая толщина стенки и ее равномерность, что свидетельствует о получении качественных стеклянных микросфер.

Свойства микросфер, полученных на основе стекла исследуемого состава, сравнивались со свойствами микросфер из стекол, приведенных

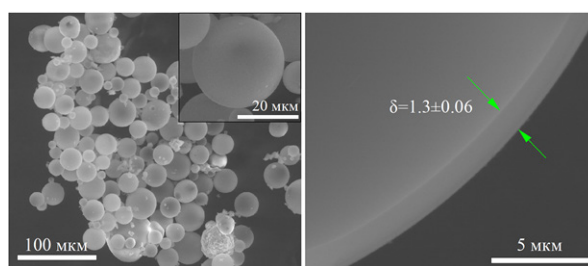


Рис. 1. Электронные микрофотографии микросфер

Таблица 1. Составы стекол для синтеза микросфер

Состав №	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O+ZnO+B ₂ O ₃
1	64	14	7	–	–	–	1,1	13,9
2	72	18,8	–	7	1,9	–	0,3	–
3	72	10	8	9	0,2	0,3	0,5	–

1, 2 – известные составы; 3 – выбранный для исследований

в таблице 1. Результаты показали, что средний диаметр микросфер составляет 60 мкм, что на 15 мкм меньше по сравнению с микросферами состава № 1 и № 2, полученными при температурах 1600 °С и 1300 °С соответственно.

В результате проведенной работы установлена возможность получения стеклянных ми-

кросфер из порошка стекла состава, масс %: Na₂O 10; CaO 8; MgO 0,3; Al₂O₃ 0,2; B₂O₃ 9; SO₃ 0,5; SiO₂ 72. Получены полые стеклянные микросферы диаметром 60 мкм, со средней толщиной стенки 1,3 мкм, насыпной плотности 260 кг/м³.

Список литературы

1. Karasu B., Demirel İ., Öztuvan A. et al. // *Elcezeri journal of science and engineering*, 2019. – V. 6. – № 3. – P. 613–641.
2. Zheng J., Chen, L., Wang P. et al. // *Frontiers in Energy*, 2020. – V. 14. – P. 570–577.
3. Бобкова Н. М., Савчин В. В., Трусова Е. Е. и др. // *Стекло и керамика*, 2018. – № 1. – С. 3–7.
4. Елкина А. В., Парамонова А. М., Власова С. Г. // *Физика и химия стекла*, 2018. – № 3. – Т. 44. – С. 290–293.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР FeS₂@MoS₂ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА (HYDROGEN EVOLUTION REACTION, HER)

А. А. Блинова

Научный руководитель – д.х.н., профессор научно-образовательного центра Н. М. Кижнера, В. В. Ан

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru.

В настоящее время альтернативные источники энергии являются приоритетным направлением энергетической промышленности, в связи с возникновением проблемы истощения невозобновляемых природных ресурсов. Непрерывно ведутся разработки методов получения и активно изучаются свойства полученных образцов в качестве катализаторов процессов, например фотокатализа, очистки сточных вод от загрязнений и многих других. В качестве таких материалов интересны бинарные наногетероструктуры на основе сульфидов.

Фотокатализатор MoS₂ представляет собой нетоксичный халькогенид переходного металла, обладающий способностью поглощать свет, относительно высокой подвижностью носителей, прекрасной реакционной способностью, устойчивостью к фотокоррозии и регулируемой шириной запрещенной зоны. Однако его практическое применение, например в очистке сточных вод, ограничено из-за его меньшей каталитической активности и быстрой рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар.

Для преодоления этих проблем представляет интерес синтез композитов на основе MoS₂ [1], благодаря которому увеличивается поглощение видимого света и облегчается адсорбция загрязняющих веществ на поверхности фотокатализатора, а также перенос и разделение электронно-дырочных пар. В связи с этим сульфиды металлов, такие как CoS₂, FeS₂, CuS, ZnS, CdS, SnS и PbS привлекают все большее внимание к модификации MoS₂ посредством формирования композита [2], поскольку они имеют более низкую энергию запрещенной зоны, чем их оксиды.

Ранее было выявлено, что дисульфид железа усиливает фотокаталитическое разложение примесей питьевой воды на примере метиленового синего [3]. При исследовании полученного FeS₂@MoS₂ (Рисунок 1) методами РФА и РСА было обнаружено, что в материале присутствуют фазы дисульфидов молибдена и железа с размерами кристаллитов от 5,1 нм до 50,3 нм.

Таким образом, методом совместного СВС возможно получать бинарные сульфидные наноструктуры фотокаталитического назначения.

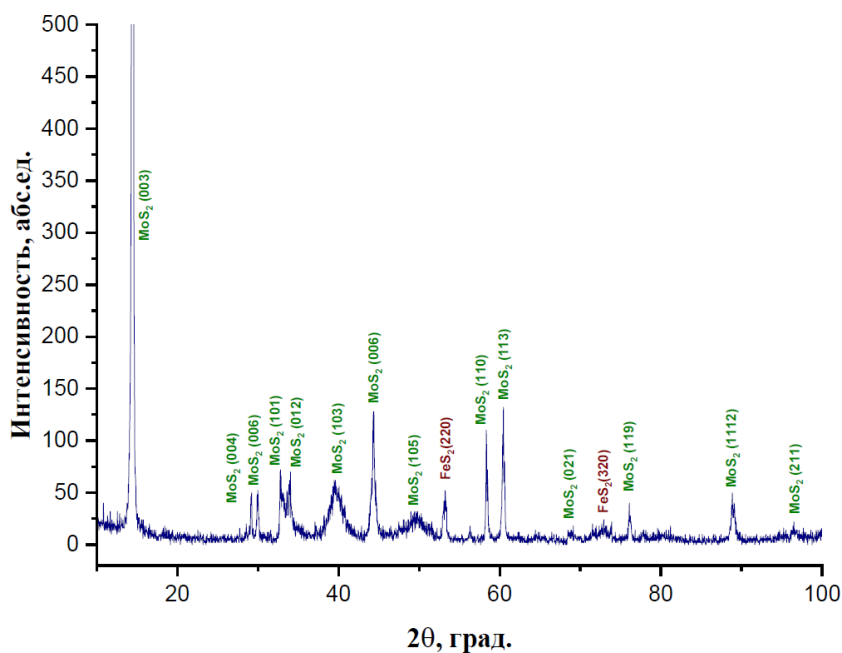


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $\text{FeS}_2@\text{MoS}_2$

Список литературы

1. Zhang Y.; Chen P.; Wen F.; Meng Y.; Yuan B.; Wang H. Synthesis of S-rich flower-like $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ for Cr(VI) removal. *Sep. Sci. Technol.*, 2016. – 51. – 1779–1786.
2. Long F.; He J.; Zhang M.; Wu X.; Mo S.; Zou Z.; Zhou Y. Microwave-hydrothermal synthesis of Co-doped FeS_2 as a visible-light photocatalyst. *J. Mater. Sci.*, 2015. – 50. – 1848–1854.
3. Hossein Ashrafi, Fatemeh Rahnema, Morteza Akhond, and Ghodrattollah Absalan Accelerating Surface Photoreactions Using $\text{MoS}_2\text{-FeS}_2$ Nanoadsorbents: Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) and Photodegradation of Methylene Blue. *Inorg. Chem.*, 2022. – 61. – 1118–1129.

ПОЛУЧЕНИЕ SiC ИЗ ОТХОДОВ РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ж. Болатова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор ОАР Г. Я. Мамонтов

Томский Политехнический Университет
пр. Ленина, 30, zsb3@tpu.ru

Существуют различные методы синтеза порошков SiC. Основными способами получения порошков SiC являются карботермическое восстановление диоксида кремния [1], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [2] и т. д. SiC изготавливается обычно из высококачественных источников углерода и кремния, которые являются дорогостоящими и могут оказаться экономически невыгодными с промышленной точки зрения.

Руководствуясь требованиями экономичности производства SiC, учеными из разных стран были предложены методы получения карбида

кремния из разных отходов: отходов производства угля и песчаника [3], биомассы [4].

Впервые использование отходов для получения карбида кремния было предложено 1975 году, в работе использовали рисовую шелуху в качестве основного источника [5]. В дальнейшем синтез порошков SiC из рисовой шелухи методом карботермического восстановления проводили при температуре в диапазоне 1200–1500 °C в инертной среде [6]. Также из скорлупы макадамии в качестве источника углерода карботермическим восстановлением при 1550 °C и реакции азотирования были синтезированы нанопорошки SiC и Si_3N_4 . Размер синтезирован-

ных наночастиц находился в диапазоне 20–100 нм [7].

В нашей работе предлагается переработка стеклоотходов и угля разного происхождения плазменным методом для получения карбида кремния.

В данном исследовании использовалась смесь следующих видов стеклоотходов: окрашенные стеклянные бутылки; неокрашенные стеклянные бутылки; оконные стекла; стекло, используемое в биомедицинских исследованиях в качестве подложек; кварцевое стекло, являющееся частью изношенных научных и производственных установок. К смеси стеклоотходов добавлялся пиролизированный уголь из резиновых крошки и кокоса. Полученную смесь перемешивали на вибрационной мельнице при 30 Гц 15 минут. Серия экспериментов проводилась методом электродуговой плазменной утилизации [8].

Полученные продукты анализировались методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 7000s (CuK α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), Япония).

По данным рентгеновской дифракции (рис. 1) в полученных продуктах можно иден-

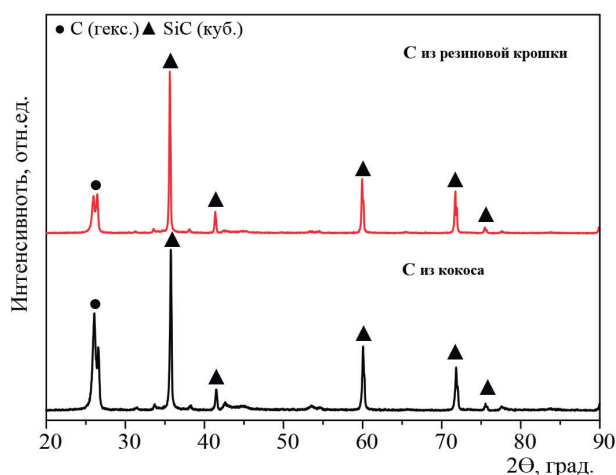


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы полученных после плазменной обработки стеклоотходов и углерода разного происхождения

тифицировать фазы гексагонального углерода, а также фазы кубического карбида кремния.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ВУЗам (FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. Ko S. M. // *Ceram. Int.*, 2011. – V. 38. – P. 1959–1963.
2. Qiang X. // *J. Alloy Compd.*, 2013. – V. 572. – P. 107–109.
3. Sun K. // *J. Cleaner Produc.*, 2019. – V. 238. – № 117875.
4. Haluska O. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021. – V. 324. – № 111294.
5. Lee J. G. // *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1975. – V. 54. – P. 195–198.
6. Krishnarao R. V. // *Ceram. Int.*, 1996. – V. 22. – P. 353–358.
7. Sujirote K. // *J. Mater. Sci.*, 2003. – V. 38. – P. 4739–4744.
8. Bolatova Zh., Pak A., Larionov K., Nikitin D., Povalyaev P., Ivashutenko A., Mamontov G., Pestryakov A. // *Materials*, 2022. – V. 15. – № 8134.

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПОРОШКА «Al-2B-C», ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ В ЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ

Д. А. Булатников, А. В. Ишутин, А. А. Пономарчук
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, bulat46@outlook.com

Применение борсодержащих композиционных порошков в качестве наполнителей различных энергетических материалов представляет

значительный практический интерес, обусловленный высокой теплотой сгорания порошков в окислительных средах и возможностью управле-

ния кинетическими параметрами превращений. Изготовление таких наполнителей осуществляется методом механического легирования в охлаждаемых мельницах-активаторах [1]. Одной из основных проблем при этом является обеспечение рациональной морфологии частиц и требуемого фракционного состава порошков. Такие порошки обычно содержат частицы неравноосной формы и отличаются чрезвычайно широким фракционным составом [2]. Эти особенности приводят к значительным технологическим трудностям при изготовлении конечного продукта.

Одним из путей решения проблемы является проведение синтеза порошковых наполнителей в эмульсионных размольных средах. Как показано в работе [3], это дает возможность получения порошков с контролируемым фракционным составом и рациональной, близкой к сферической, формой частиц.

Целью настоящей работы является исследование морфологии и фракционного состава композиционных порошков «Al–2B–C» в зависимости от параметров технологического режима изготовления в однородной и эмульсионной размольных средах.

Синтез композиционного порошка проводился в две стадии. На первой стадии осуществлялась обработка стехиометрической смеси алюминия (АСД-4), аморфного бора (Б-99В) и коллоидного графита (С-2) в среде поверхност-

но-инактивного гексана ($\tau=20$ мин). На второй стадии в качестве размольной среды выступала обратная эмульсия ацетонитрил-гексан (1 : 5 об.), стабилизированная 5 мас. % сополимера гексафторпропилена и винилиденфторида (ФПМ-26). Продолжительность обработки в эмульсионной среде варьировалась в диапазоне 50–80 минут с шагом в 10 минут.

Исходя из представленных ниже электронных микрофотографий видно, что сфероидальные частицы образуются уже после 50-ти минут помола, однако, гомогенизация системы достигается при часовой обработке. Увеличение продолжительности синтеза до 80 минут приводит к разрушению образовавшихся сфероидальных структур.

Из результатов рентгенофазового анализа следует, что во всем временном промежутке обработки кристаллические бориды алюминия отсутствуют.

Полученная структура обеспечивает лучшую текучесть порошка с минимальным сопротивлением в литьевых системах подачи материала, тем самым облегчая его переработку в конечное изделие.

Таким образом, установлена возможность получения композиционного порошка состава «Al–2B–C» сфероидальной структуры с однородным гранулометрическим составом. Показана зависимость структуры и морфологии частиц в зависимости от продолжительности помола.

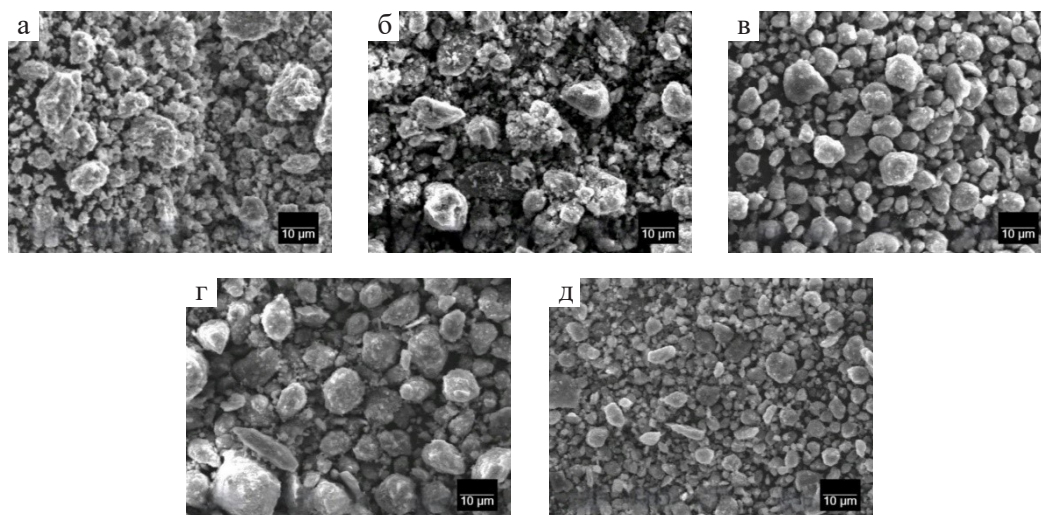


Рис. 1. Электронные микрофотографии проб порошковой композиции «Al–2B–C», полученной в одну стадию в среде гексана (а), с продолжительностью второй стадии в эмульсии 50 (б), 60 (в), 70 (г) и 80 (д) минут соответственно

Список литературы

1. Malkin A. I., Klyuev V. A., Popov D. A., Ryazantseva A. A., Savenko V. I. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, 2020. – Vol. 94. – № 3. – P. 490–495.
2. Malkin A. I., Aliev A. D., Klyuev V. A., Savenko V. I., Shiryaev A. A., Ryazantseva A. A. // *Colloid Journal*, 2020. – V. 82. – № 4. – P. 451–455.
3. Gandni P. M., Valluri S. K., Schoenitz M., Dreizin E. // *Advanced Powder Technology*, 2021. – Vol. 33. – № 1. – P. 103332–10344.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЫ ЮАР-4 В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ

В. А. Булах, А. Б. Платонова, М. А. Филимонов, В. В. Шевцов

Научный руководитель – к.т.н., доцент научно-образовательного центра Н. М. Кижнера И. В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Актуальной задачей для России является утилизация золошлаковых отходов. Более 150 ТЭЦ работают на угле, количество золы измеряется миллионами тонн [1], и эти объемы будут увеличиваться с ростом объемов сжигания угля. При этом согласно ФККО эти отходы имеют 5-й класс опасности. Золоотвалы становятся опасными для экологии близлежащих населенных пунктов.

Целью проведенного исследования является изучение свойств материала ЮАР-4.

Важной характеристикой для дисперсных материалов является гранулометрический состав. Для оценки степени дисперсности использовался ситовый анализ. Результаты исследования приведены на рисунке 1.

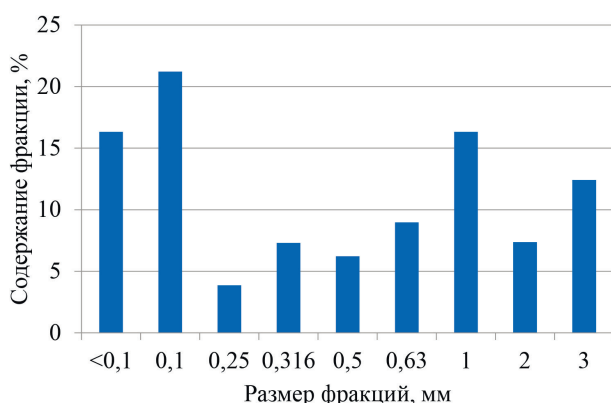


Рис. 1. Гистограмма ситового анализа

Как видно из рисунка материал представлен различными фракциями. Минимальное значение составляет менее 0,1 мм, но присутствуют и более крупные частицы.

Площадь удельной поверхности определялась при помощи прибора Л. С. Соминского и Г. С. Ходакова. Значение истинной плотности определялось методом пикнометрического анализа. Влажность материала – методом высушивания в сушильном шкафу.

По результатам опытов были определены физико-механические характеристики материала ЮАР-4, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики материала ЮАР-4

Абсолютная влажность, %	Удельная поверхность, см ² /г	Насыпная плотность, кг/м ³	Истинная плотность, г/см ³
6,62	6673	961,3	2,785

В результате работы были определены параметры влажности, степень дисперсности, площадь удельной поверхности, истинная плотность. На данном этапе исследования можно предположить, что материал можно использовать в строительной области. В производстве строительных материалов зола применяется для производства некоторых видов бетона, теплоизоляционных материалов, керамических изделий, производства пористых заполнителей. Кроме того, зола является перспективным материалов для получения сорбентов, сырья для химической промышленности и других ценных компонентов. Применение материала ЮАР-4 в конкретном производстве требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Nisnevich M., Sirotnin G., Eshel Y., Schlesinger T. *Environmental aspects of utilizing coal combustion byproducts for production of lightweight concrete. The Twentieth Annual International Pittsburgh Coal Conference «Coal – Energy and the Environment», Pittsburgh, USA, 2003, UBP 1: 1–14.*
2. Nisnevich M., Sirotnin G., Eshel Y. *Lightweight concrete containing thermal power station and stone quarry waste // «Magazine of Concrete Research», 2003. – № 55 (4). – P. 313–320.*

ПОРИСТЫЙ СТЕКЛОКОМПОЗИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПО ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ, С УЛУЧШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Д. И. Буравлева, К. В. Скирдин

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пр. Ленина 30, dib13@tpu.ru

В настоящее время разработаны традиционная двухстадийная и энергосберегающая одностадийная (щелочная технология) с использованием более доступного и дешевого природного сырья. Суть щелочной технологии заключается во взаимодействии SiO_2 и раствора NaOH с образованием гидросиликатов натрия, с последующей дегидратацией и переходом в силикаты натрия (силикатообразованием). Образующиеся силикаты натрия растворимы, в связи с чем для придания химической стойкости (водостойкости) необходимо введение модификаторов, связывающих силикаты натрия в нерастворимые соединения. Хорошо известным модификатором является CaO , относимый к высокоактивным добавкам. Увеличение водостойкости пористых стеклокомпозиатов, получаемых по одностадийной щелочной технологии на основе доступного

природного сырья, позволит расширить сферы применения и повысить физико-механические характеристики материала.

Цель работы – синтез пористого стеклокомпозиата по одностадийной щелочной технологии с улучшенной химической стойкостью.

В работе в качестве источников кремнезема были использованы маршалит и микрокремнезем, в качестве модификатора выбран CaO марки ЧДА по ГОСТ 8677-76. Добавка модификатора вводилась в количестве 2,5; 5; 7,5; 10 масс. %, водостойкость и гидrolитический класс определяли по методике А по ГОСТ 10134.1-2017. На рисунке 1, представлена зависимость объема 0,1 н HCl , необходимой для титрования раство-

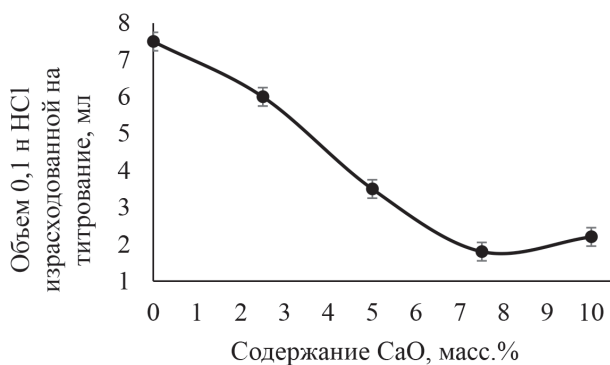


Рис. 1. Зависимость объема 0,1 н HCl , необходимого на титрование раствора, полученного 1-часовым кипячением навески образца материала

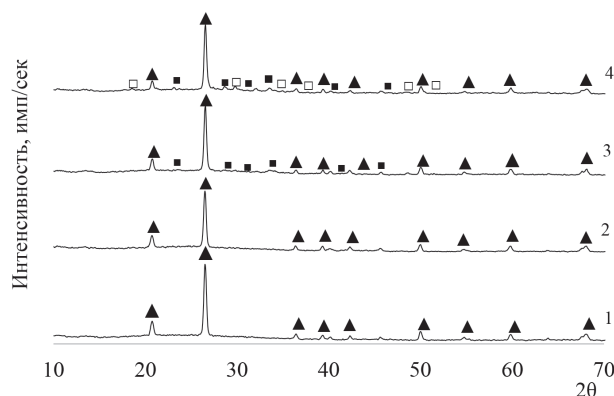


Рис. 2. Дифракционные рентгенограммы образцов (850 °C 30 мин) с различным содержанием добавки CaO , масс. %:

1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10;

▲ – β -кварц; □ – CaO ; ■ – волластонитовая фаза.

ра от количества добавки СаО. Установлено, что оптимальная добавка СаО составляет 7,5 масс. %. Снижение растворимости связано с образованием волластонитовой фазы (незавершенного волластонита), как продукта дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция, наиболее вероятная формула которых соответствует типу 3С–6S–Н с переменным количеством воды [1]. Образование волластонитовой фазы подтверждается результатами дифракционных

рентгенограмм образцов вспененных при температуре 850 °С в течении 30 минут (рисунок 2).

Увеличение растворимости при добавке СаО в 10 масс. % связано с избытком СаО, который не вступает во взаимодействие, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 2). В то время как при добавке 7,5 масс. % непрореагировавшего СаО нет, а волластонитовая фаза образуется. Материал с 7,5 масс. % СаО может быть отнесен к V гидролитическому классу химической стойкости.

Список литературы

1. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF–LiKCrO₄– LiRbCrO₄ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li⁺, K⁺, Rb⁺ || F⁻, CrO₄²⁻

А. В. Бурчаков

Самарский государственный технический университет
443100, Россия, ул. Молодогвардейская, 244. г. Самара, turnik27@yandex. ru

Изучение многокомпонентных солевых систем представляет интерес в плане разработки новых материалов различного назначения: в расплавленном состоянии как среды для выращивания монокристаллов, для электролитического

выделения металлов из расплавов, как электролиты плавкости химических источников тока, рабочие тела тепловых аккумуляторов и т. д.

Четырехкомпонентная взаимная система Li⁺, K⁺, Rb⁺ || F⁻, CrO₄²⁻ при разбиении на ста-

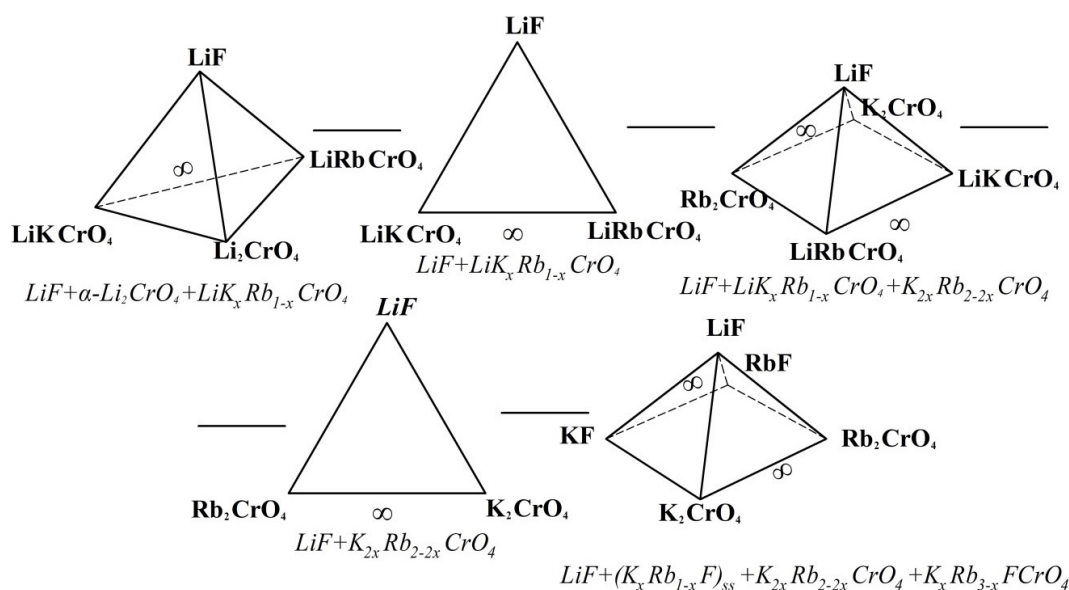


Рис. 1. Линейное древо фаз системы Li⁺, K⁺, Rb⁺ || F⁻, CrO₄²⁻

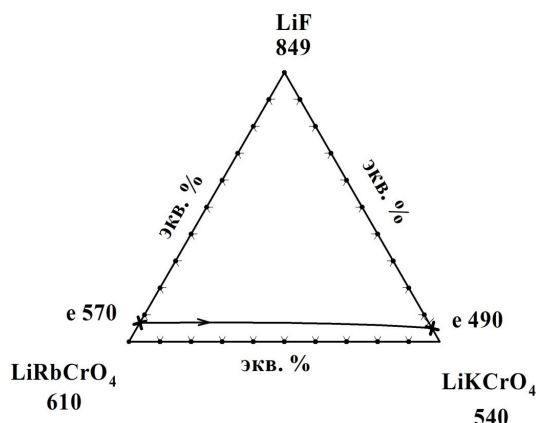


Рис. 2. Стабильный треугольник $\text{LiF-LiKCrO}_4\text{-LiRbCrO}_4$

бильные симплексы представляет собой древо фаз, состоящее из стабильного тетраэдра и двух стабильных пентатопов, разделенных между собой стабильными секущими треугольниками – рис. 1 [1]. Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{LiF-LiKCrO}_4\text{-LiRbCrO}_4$ ранее не изучались, поэтому данная работа посвящена изучению этой квазитройной системы.

Треугольник составов с проекцией поверхности ликвидуса изображен на рис. 2. Экспериментальным путем выявлено, что в системе не реализуется эвтектическое равновесие, а осуществляется моновариантное равновесие

$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$, отвечающее линии $\text{е } 570 - \text{е } 490$. Непрерывные ряды твердых растворов $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$ ($0 < x < 1$) не распадаются на отдельные фазы ограниченных твердых растворов, сохраняя сплошность фазовой области.

Для демонстрации формы фазовых областей системы $\text{LiF-LiKCrO}_4\text{-LiRbCrO}_4$ создана 3D модель. Моделирование трехмерного изображения осуществлялось с помощью компьютерной программы КОМПАС 3D [3]. Модель позволяет получать различные политермические и изотермические сечения, проводить расчет равновесных фаз.

Список литературы

1. Бурчаков А. В., Умарова А. С., Мякинкова О. Н. // XII Межд. Курнак. сов. по физико-хим. ан-зу: сборник статей. – С.-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2022. – С. 41–43.
2. Бурчаков А. В., Сидоров А. А. // ФТИ-2020: тезисы докладов VII Междур. молодежн. науч. конф. – Екатеринбург, 2020. – С. 722–723.
3. ООО «АСКОН – Системы проектирования» [Электронный ресурс] URL: <https://kompas.ru/> (Дата обращения 15.01.2023).

НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОЕ СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В. А. Быкова, И. Р. Завьялов, М. Ю. Углинских
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, viktoriabykova3002@yandex.ru

Некоторые стекла обладают ионообменными свойствами. Их структура состоит из силикатной основы и электро-статически связанных с ней катионов, которые могут обмениваться с ионами водорода в растворе. Эти стекла используются в качестве материалов для стеклянных электродов (SE) для измерения pH растворов в

условиях, затрудняющих использование водородных электродов.

Электродная функция стеклянных поверхностей (мембран) сильно зависит от состава стекла. В работе рассматриваются стекла, электродный потенциал которых определяется концентрацией ионов натрия [1].

В связи с необходимостью импортозамещения в настоящее время на кафедре технологии стекла ведутся разработки по синтезу и исследованию свойств электродных стекол и стекол для корпусов электродов. За основу взят известный состав ЭС-1, чтобы определить электрическое сопротивление, степень влияния толщины мембраны на показатели, возможности использования (значения pH и температура раствора). На втором этапе важно подобрать корпус определенного состава, более химически стойкий, чем мембрана, но с близким коэффициентом термического расширения. Рассматривается также влияние сырьевых материалов на свойства в зависимости от того, чем вводится тот или иной компонент стекла.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли с помощью dilatометра DIL 402C NETZSCH; плотность стекла – гидростатическим взвешиванием; кристаллизационную способность стекла изучали градиентным способом в электропечи в интервале 500–900 °С.

Изучение особенностей теплового расширения имеет большое значение, так как позволяет делать выводы о структурных изменениях, происходящих в стекле при нагревании, устанавливать температурный интервал отжига и определять температуры стеклования и начала размягчения стекла (рис. 1).

Значение ТКЛР для электродного стекла составило $104 \cdot 10^{-7}$, плотность 290 кг/м³, поверхностное натяжение 295 дин/см, кристаллизационная способность синтезированных стекол очень мала.

В дальнейшем будут исследованы литиево-цезиево-силикатные стекла с добавкой оксида циркония с целью расширения их возможностей – использования электродов при более высоких температурах и pH до 13–14, при большей толщине стенки [2].

Стекланные электроды разных составов широко применяются в исследованиях ионообменных процессов, что свидетельствует о большом будущем СЭ как для решения фундаментальных проблем различных естественных наук, так и в области практики.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

Сырьевые материалы	Заданные оксиды			Примесные оксиды				
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	NiO
Кварцевый песок марки ВС-030-В	99,75	–	0,043	0,025	0,10	0,023	0,005	0,0026
Сода кальцинированная	0,003	58,37	–	0,0003	0,0003	0,005	0,002	–
Кальций углекислый (хч)	–	0,10	54,88	0,01	–	0,05	0,05	–

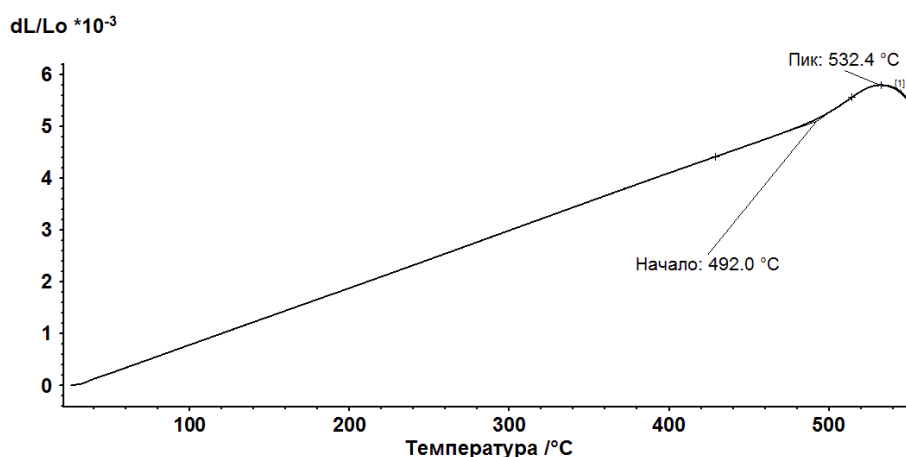


Рис. 1. Дилатометрическая кривая стекла ЭС-1

Список литературы

1. Шульц М. М. *Стекланный электрод. Теория и применение.* // Химия. – СПб, 1998. – С. 33–38.
2. Nikolskii B. P., Materova E. A. *Solid contact in membrane ion-selective electrodes* // *Ion-selective electrode Rev.* 1, 1985. – V. 7. – P. 3–39.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

М. Ю. Василевичев

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Ан

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 30, myv7@tpu.ru

Ежегодно производство и потребление изделий из пластика неуклонно растет. Мировое производство пластика оценивается в 300 миллионов тонн ежегодно и постоянно увеличивается [1]. Неминуемым результатом роста количества производимой продукции из пластика является увеличение объема полимерных отходов.

В сложившейся ситуации возникает вопрос о переработке. Наиболее простым со стороны аппаратного оформления и проведения процесса является сжигание для выработки тепловой или электрической энергии. Если рассмотреть вопрос с экологической стороны, то высокий углеродный след оказывает колоссальное влияние на окружающую среду. Так же переработка пластика возможна механическим способом, но в результате полученный продукт будет обладать пониженными физико-механическими свойствами. В случае рассмотрения вопроса привлечения отработанного полимерного продукта в качестве сырья для получения товарного продукта наиболее оптимальным является процесс пиролиза.

Пиролиз – процесс термического разложения при отсутствии кислорода под действием температуры (в диапазоне 300–900 °С). Продуктами пиролиза является жидкое котельное топливо, а также пирогаз. Пирогаз содержит широкий спектр компонентов: водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен и др. В свою очередь жидкий продукт пиролиза применяется в котлах без дополнительных операций и переустройства таких установок.

На состав продуктов пиролиза оказывают влияние следующие параметры: тип перерабатываемого пластика, температура, время контакта, парциальное давление и наличие катализатора. Наиболее оптимальным видом реактора для проведения реакции пиролиза пластиковых отходов является барабанная печь пиролиза со

шнеком. Благодаря наличию шнека открывается возможность изменения времени контакта, за счет регулирования числа оборотов. Так же использование различных видов гетерогенных катализаторов позволяет варьировать процентным соотношением выхода газообразного и жидкого продукта. Каталитическая реакция при пиролизе пластиковых отходов на твердокислотных катализаторах может включать реакции крекинга, олигомеризации, циклизации, ароматизации и изомеризации. Для предотвращения полимеризации получившегося продукта, на выходе из реактора необходимо произвести закалку пирогаза (быстрое охлаждение).

Часто применяемые FeCl_3 , TiCl_3 , TiCl_4 и AlCl_3 являются сильными кислотами Льюиса и действуют как акцепторы электронных пар. Они могут растворяться в расплавленном полимере и изменять распределение заряда полимерной цепи с образованием карбкатиона [2, 3]. Использование AlCl_3 в качестве гомогенного катализатора привело не только к более низкой температуре процесса и более высокому выходу газообразного продукта, но и к более низкой селективности по мономеру по сравнению с некаталитическим процессом [4]. В настоящее время основным направлением исследований в области каталитического пиролиза остается разработка гетерогенных катализаторов.

В настоящее время к минеральным сырьевым ресурсам в производстве пластмасс относятся керосин, газойль различные газообразные углеводороды, легкие фракции, продукты риформинга, газоконденсаты. Получение этилена и пропилена при переработке полимерных отходов открывает возможность для развития экономики замкнутого цикла. Одни из наиболее популярных видов пластика – полиэтилен и полипропилен получают путем полимеризации вышеперечисленных мономеров.

Список литературы

1. Ratnasari D. K., Nahil M. A., and Williams P. T. (2017). Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 631–637. doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.027.
2. Donaj P.J., Kaminsky W., Buzeto F., & Yanga W. (2012). Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manag.* – 32. – 840–846.
3. Kaminsky W., & Nuñez Zorriquetta I.-J. (2007). Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 79. – 368–374.
4. Kaminsky W., & Nuñez Zorriquetta I.-J. (2007). Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 79. – 368–374.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИХЛОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ

К. С. Василюк, С. М. Якупова

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Д. И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, г. Уфа, проспект Октября, д. 141, kristina.vasiluk@inbox.ru

Комплексы двухвалентных лантанидов Ln(II) находят широкое практическое применение в качестве люминофоров, флуоресцентных зондов для визуализации экспериментов *in vivo* и *in vitro*, катализаторов в реакциях органического синтеза и являются перспективными для создания новых полифункциональных материалов с заданными спектрально-люминесцентными свойствами [1, 2]. В настоящее время большую часть соединений Ln^{2+} получают путем окисления металлических лантанидов высокотоксичными галогеналканами и молекулярным йодом [3], длительного высокотемпературного восстановления безводных галогенидов лантанидов во взрывоопасной среде водорода (800–1500 °С, 24 ч и более) [1]. В связи с этим разработка новых экономически целесообразных и безопасных способов синтеза соединений двухвалентных лантанидов является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты синтеза новых люминесцентных комплексов двухвалентных лантанидов $\text{LnCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot (0,04-0,07)^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Yb, Sm, Tm) [4].

Синтез комплексов Ln^{2+} осуществляли при взаимодействии суспензии кристаллогидрата $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в толуоле с триизобутилалюминием $^i\text{Bu}_3\text{Al}$ в атмосфере аргона. Под действием избытка алюминийалкила в реакционной системе последовательно протекают реакции дегидратации $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и восстановления Ln^{3+} до Ln^{2+} , что хорошо видно по изменению спектров фотолюминесценции (ФЛ) и цвета реакционной взвеси. После завершения восстановления лантанидов и отделения твердой фазы от раствора были получены порошки серо-голубой (Yb^{2+}),

кирпично-красной (Sm^{2+}), светло-серой (Tm^{2+}) и желтой (Eu^{2+}) окраски. По данным ИК-спектроскопии, а также химического (Cl⁻), комплексонометрического (Ln^{2+} , Al^{3+}) и элементного анализа (C, H, O), состав полученных соединений соответствует брутто-формуле $\text{LnCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot (0,04-0,07)^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$, а выход этих комплексов Ln^{2+} составляет 95–97 %.

Для всех выделенных комплексов Ln^{2+} спектры ФЛ совпадают со спектрами ФЛ реакционных взвесей и содержат широкие диффузные максимумы, характерные для *fd*-люминесценции ионов Ln^{2+} (переход $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n5d^0$), а времена жизни возбужденных ионов находятся в наносекундном диапазоне: Eu^{2+*} ($\lambda_{\text{max}} = 488$ нм, $\tau = 322$ нс), Yb^{2+*} ($\lambda_{\text{max}} = 548$ нм, $\tau = 3,9$ нс), Sm^{2+*} ($\lambda_{\text{max}} = 704$ нм, $\tau = 3,6$ нс), Tm^{2+*} ($\lambda_{\text{max}} = 596$ нм, $\tau = 4,5$ нс). Отметим, что яркая ФЛ в случае комплексов европия и самария видна невооруженным глазом при облучении реакционного раствора УФ-светом (Рис. 1), а интенсивность

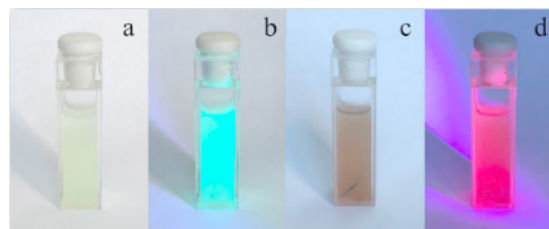


Рис. 1. Фотографии суспензий комплексов $\text{EuCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,05^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ (a, b) и $\text{SmCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,05^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ (c, d) в толуоле. a, c – при дневном свете; b, d – ФЛ, возбуждаемая при облучении УФ-видимым светом через граничные фильтры A9616-03/УФС-1 (b) и A9616-03 (d)

ФЛ комплексов Ln^{2+} уменьшается в ряду $\text{Eu}^{2+} > \text{Sm}^{2+} \gg \text{Tm}^{2+} > \text{Yb}^{2+}$. Установлено, что полученные соединения достаточно устойчивы. Так, спектры ФЛ комплексов Ln^{2+} сохраняются без изменения более 6 месяцев в условиях ограниченного доступа кислорода и влаги воздуха.

Таким образом, применение коммерчески доступных реагентов ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Bu_3Al , толуол) позволяет получить в мягких условиях (ат-

мосферное давление, комнатная температура) новые люминесцирующие комплексы двухвалентных лантанидов $\text{LnCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot (0,04-0,07) \text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ с высокими выходами (95–97 %). Яркая ФЛ и устойчивость по отношению к влаге и кислороду воздуха делает их перспективными для применения в качестве люминофоров при создании материалов с заданными спектральными характеристиками.

Список литературы

1. Suta M., Wickleder C. // *Lumin.*, 2019. – V. 210. – P. 210.
2. Anderson N. T., Wright J. C., Girolami G. S. // *Inorg. Chem.*, 2021. – V. 60. – P. 11164.
3. Meyer G., Meyer H.-J. // *Chem. Mater.*, 1992. – V. 4. – P. 1157.
4. Galimov D. I., Yakupova S. M., Bulgakov R. G. // *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2023. – V. 438. – P. 114559.

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ЭМАЛЕВЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Д. Ю. Верченко, В. Ю. Боровой

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пр. Ленина 30

Бактерии, существующие на различных поверхностях, могут быть источником инфекции, поэтому в настоящее время особое внимание уделяется покрытиям, обладающим антибактериальными свойствами. Повышенная устойчивость к патогенным микроорганизмам может быть получена путем нанесения покрытий с бактерицидными свойствами.

Стеклоэмали успешно применяются для защиты металла от коррозии, а использование различных добавок-модификаторов может расширить область их применения. Так, установлено, что введение некоторых добавок придает эмалевому покрытию помимо прочих еще и бактерицидные свойства [1].

К наиболее эффективным носителям антибактериальных свойств относятся катионы металлов Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} , Ti^{4+} и т. д. Исследования указывают на то, что в качестве добавки, придающей антибактериальные свойства, перспективнее использовать наночастицы [2].

Цель работы – установить влияние введения наноразмерных частиц оксида цинка на бактерицидные свойства боросиликатного эмалевого покрытия.

Фритта имела следующий состав, мас. %: SiO_2 – 43; B_2O_3 – 12; P_2O_5 – 4; TiO_2 – 15; Al_2O_3 – 2; MgO – 2; Na_2O – 12; K_2O – 6; ZnO – 4, F – 4 сверх 100 %. Эмаль наносилась на стальную подложку «мокрым» способом. Наноразмерные частицы ZnO вводились только в покровный шликер в количестве 0,25 %, 0,5 % и 1 %, а для равномерного распределения наночастиц и предотвращения их слипания суспензия была подвергнута ультразвуковому диспергированию.

Испытания на бактерицидные свойства были проведены при воздушной контаминации и при непосредственной культивировании *E. coli* и *S. Aureus*.

При воздушной контаминации максимальное количество колониеобразующих единиц (КОЕ) наблюдается на поверхности образца, не содержащего ZnO , а минимальное – для образца с ZnO в количестве 0,5. При этом количество колониеобразующих единиц на поверхности образца зависит от содержания оксида цинка в эмали непрямолинейно (таблица 1).

При культивировании *E. coli* и *S. Aureus* установлено, что по отношению как к грамположительным, так и к грамотрицательным бактериям наблюдается снижение количества КОЕ после инокуляции через 24 ч. С увеличением в

Таблица 1. Количество КОЕ, инкубированных с поверхности эмали

№	Количество КОЕ (шт.), определенное методом								Количество КОЕ на чашке Петри
	отпечатка				смыва				
	содержание в эмали ZnO, %				содержание в эмали ZnO, %				
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0	
1	8	7	0	4	9	4	5	6	11
2	5	3	2	3	7	3	3	5	12
3	10	5	5	3	8	5	3	7	15

Таблица 2. Количество КОЕ *E. coli* и *St. aureus* на питательной среде после смыва с эмали

№	Количество КОЕ после инокуляции через 24 ч.							
	<i>E. coli</i> (шт.)				<i>St. aureus</i> (шт.)			
	содержание в эмали ZnO, %				содержание в эмали ZnO, %			
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0
1	8	5	3	3	7	4	3	5
2	12	6	4	8	13	8	2	6
3	9	5	3	5	6	3	2	7

эмали количества ZnO с 0,25 % до 0,5 % количество колониеобразующих единиц уменьшается, а при дальнейшем росте ZnO до 1 % незначительно увеличивается (таблица 2).

Результаты исследований показывают, что эмалевые покрытия, модифицированные наночастицами оксида цинка, придают поверхности бактерицидные свойства.

Контрольные образцы без введения антибактериальной добавки по отношению к исследуемым бактериям слабо проявляют бактерицидные свойства, которые значительно увеличиваются при добавлении в состав наноразмерных частиц ZnO в количестве 0,5 %.

Список литературы

1. Russo F., Furlan B., Calovi M., Massidda O., Rossi S. // *Surface and Coatings Technology*, 2022. – 445.
2. Sanchez F., Sobolev K. // *Nanotechnology in Concrete-A Review. Construction and Building Materials*, 2010. – 24. 2060–2071.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Rh–Ir ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

А. Е. Высотина^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. Б. Слепченко²

¹ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.vysotina@knfmp.net

Высокая каталитическая активность и устойчивость к действию каталитических ядов обуславливают широкое применение родия в органическом синтезе. В результате использования катализаторов на основе платиновых металлов (ПМ) наблюдается снижение их активности, свя-

занное с уменьшением числа активных центров. В связи с этим поиск способов стабилизации катализаторов на основе ПМ является актуальной задачей. Введение иридия в кристаллическую решетку родия может оказывать значительное

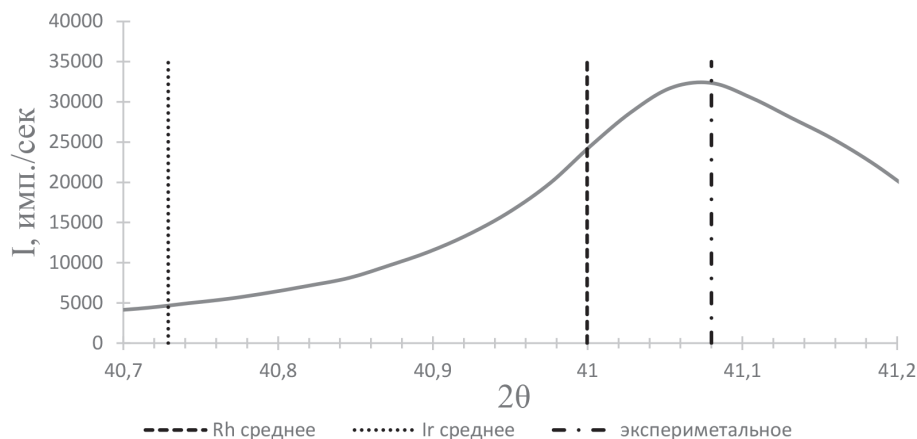


Рис. 1. Рентгенограмма с графическим отображением среднего значения 2θ для Rh , Ir и экспериментальное значение 2θ для анализируемого материала

влияние на механическую и химическую устойчивость материала [1].

Целью данной работы является получение твердого раствора $Rh-Ir$ методом термического разложения металлоорганического прекурсора, а также доказательство фазового состава полученного материала.

Получение металлоорганического прекурсора осуществлялось путем осаждения соединений Rh и Ir диэтилентриамином из солянокислого раствора, содержащего Rh и Ir в соотношении 9 : 1. Порошок, полученный в результате осаждения, растворялся путем кипячения в смеси соляной и азотной кислот, после чего анализировался методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Результаты АЭС свидетельствовали о том, что элементный состав представлен 90 % Rh и 10 % Ir .

Полученный в результате осаждения диэтилентриамином порошок выдерживался при температуре 415 °С в течении двух часов, так как при данной температуре наблюдалась максимальная убыль массы (данные термогравиметрического анализа).

Известно, что Rh и Ir имеют близкие значения параметров элементарной ячейки, которые в среднем отличаются на 0,024 Å и относятся к одной группе элементов симметрии. Статистическая обработка данных о положении рефлек-

сов 2θ Rh и Ir показала, что разница средних значений 2θ при индексах hkl равных 1 составляет 0,3734°, что превышает экспериментально определенное значение полуширины рефлекса Rh ($hkl=1$), которая составляет 0,274°. Данные значения свидетельствуют о теоретической возможности разрешения рефлекса Ir на фоне рефлекса Rh .

В результате рентгенофазового анализа (РФА) материала после термолиза наблюдалось систематическое смещение положение рефлексов Rh в область больших значений и отсутствие рефлексов металлического Ir на рентгенограммах, что позволяет сделать вывод о формировании твердого раствора $Rh-Ir$ при термолизе металлоорганического прекурсора (рисунок 1).

Для исключения вероятности формирования механической смеси Rh и Ir был проведен РФА механической смеси порошков Rh и Ir в соотношении 9 : 1 и сравнение полученной рентгенограммы с рентгенограммами образцов, полученных в результате термолиза металлоорганического прекурсора. При РФА механической смеси наблюдается разрешение рефлексов иридия и детектирование рефлексов родия в области средних значений. Следовательно, полученные в результате термического разложения материалы представляют собой твердый раствор $Rh-Ir$.

Список литературы

1. Сокольский Д. В. В кн. Металлические катализаторы. – А-Ата: Наука, 1982. – С. 254–265.

ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА С СОДЕРЖАНИЕМ КОРДИЕРИТА БОЛЕЕ 90 %

А. А. Глебова, Ю. Д. Конькова, И. А. Павлова
Научный руководитель – к.т.н. И. А. Павлова

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, getman1408@gmail.com*

Необходимость охраны окружающей среды от загрязнения отработавшими газами автомобилей является одним из важнейших условий при разработке и использовании автомобильных двигателей. Одним из компонентов автомобильных двигателей, способных обеспечить соответствие международным требованиям, являются керамические кордиеритовые субстраты, которые обладают важным эксплуатационным свойством таким, как стойкость к термоудару, резкому изменению температуры [1].

При выборе сырьевых материалов для синтеза кордиеритового материала исходили из требований наиболее чистых по содержанию соединений железа, а также доступных сырьевых материалов Российских месторождений. В данной работе в качестве каолинитсодержащего компонента был предложен обогащенный каолин, в качестве магнийсодержащего компонента – тальк. Ранее установлено, что максимальное

содержание кордиерита получено при использовании в качестве глиноземсодержащего компонента корундовых порошков [2]. В качестве глиноземсодержащего компонента использовали корунд марки MITALOX.

Расчет состава массы для получения керамического субстрата произведен в соответствии с химическим составом сырьевых материалов с целью получения максимального содержания кордиерита в керамике. Состав массы: обогащенный каолин – 40 мас. %, тальк – 45 мас. %, корунд марки MITALOX – 15 мас. %

Массы подготовили мокрым тонким помолом в керамических мельницах. В качестве дисперсионной среды при помоле использовали дистиллированную воду. Образцы формовали методом пластического формования. Для определения оптимальных условий обжига образцы обжигали при различных температурах. После обжига у образцов определяли фазовый состав,

Таблица 1. Свойства образцов массы состава № 2

Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
1280	18,1	30,9	1,71
1290	17,6	31,3	1,77
1300	16,4	28,8	1,76
1310	15	27,2	1,81
1320	11,4	22,6	1,99
1330	9,6	20,8	2,17
1340	11,3	25,1	2,23

Таблица 2. Минеральный состав образцов массы состава № 2 по данным РФА

Температура обжига образца	Содержание минералов в образце по данным рентгенофазового анализа, мас. %					
	Кордиерит	Шпинель	Прагит	Кристобалит	Форстерит	Энстатит
1280	84	3	2	6	2	3
1290	86	2	2	5	2	3
1300	88	2	2	5	до 1	2
1310	90	до 1	4	4	до 1	2
1320	89	до 1	4	4	до 1	до 1
1330	88	до 1	2	5	2	2
1340	87	до 1	2	5	2	3

водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность (таблицы 1–2).

В результате получены образцы кордиеритовой керамики на основе обогащенного каолина – 40 мас. %, талька – 45 мас. % и корунда марки MITALOX – 15 мас. % с максимальным

содержанием кордиерита 90 % при температуре обжига 1310 °С. Для дальнейшей разработки технологии производства керамических кордиеритовых субстратов можно использовать данный состав масс.

Список литературы

1. Черепанов А. М. Тресвятский Г. С. *Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов*. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1964. – 400 с.
2. Муфтьева Л. Ф., Коньков Д. Д., Конькова Ю. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. *Получение высокопористых ячеистых катализаторов для очистки выхлопных газов // Сборник*

научных трудов «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения – 2020». – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2021. – С. 292–296.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛЁНОК

А. А. Годзишевская, Л. П. Лопашина, А. А. Снегирёва,
О. И. Андреева, М. Н. Курасова, А. С. Критченков
Научный руководитель – к.х.н., доцент М. Н. Курасова

*Российский университет дружбы народов
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, kovalevskaya2804@mail.ru*

Биологически активные покрывные материалы для применения в медицинских целях должны характеризоваться высокими механическими свойствами. Изменение этих показателей во времени при стандартных условиях хранения материалов определяет один из параметров срока годности получаемых плёнок [1].

Были получены иридий- и родийсодержащие плёнки на основе хитозана, агар-агара и желатина. Старение плёнок характеризуется максимальной нагрузкой до разрыва (Н), пределом кратковременной прочности (Н/мм²) и относительным удлинением образца до разрыва (%). Все эти показатели определялись на РЭМ-И.

Присутствие катионов металлов в составе пленок ухудшает механические свойства образцов, причем природа металла также влияет на изучаемые показатели. Так родийсодержащие плёнки характеризуются более высокими значениями максимальной нагрузки плёнки до разрыва и предела кратковременной прочности, чем иридийсодержащие. Однако показатели относительного удлинения материала качественно не зависят от металлоцентра, введенного в плёнки и примерно одинаковы как в случае Rh³⁺, так и Ir⁴⁺.

Состав матрицы получаемых плёнок и срок их хранения напрямую влияют на механические свойства. Плёнки на основе хитозан-желатиновой и хитозан-агаровой матриц являются наиболее прочными и эластичными.

Предел кратковременной прочности полученных материалов (рисунок 1) зависит от концентрации иона металла в плёнке и от природы металлоцентра: родийсодержащие образцы характеризуются более высокими значениями данного показателя по сравнению с аналогичными иридиевыми плёнками. При хранении материалов в стандартных условиях (25 °С, 1 атм, 25 % влажности воздуха) наблюдается старение материалов. Наибольшему влиянию подвергаются плёнки с содержанием металла 2,00•10⁻⁶ моль. При выдерживании материалов в течение 14 дней показатели механических свойств падают, что может быть связано с быстрой потерей межмолекулярной воды. Однако после 30 дней хранения отмечается рост механических свойств, что связано с поглощением атмосферной влаги и приводит к повышению эластичности материалов.

Таким образом можно сделать вывод, что материалы на основе природных полисахаридов (хитозан, агар-агар и желатин) могут ис-

Зависимость предела прочности от концентрации металла (агаровые плёнки)

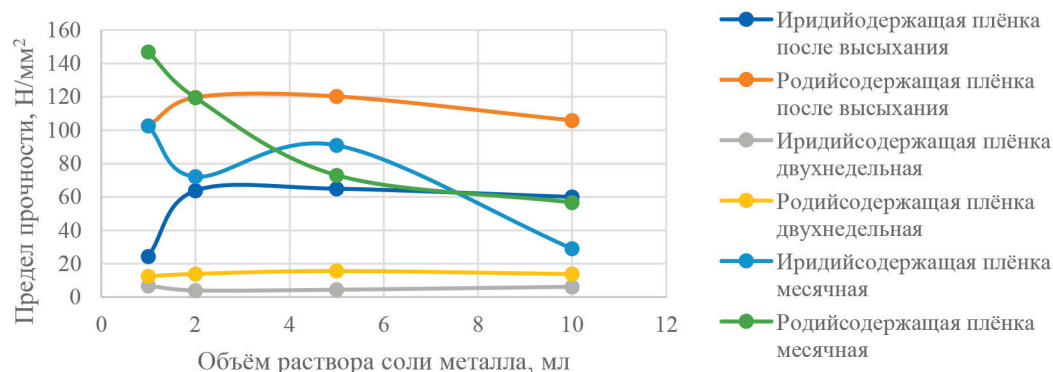


Рис. 1. Зависимость предела кратковременной прочности плёнки от содержания металла во времени

пользоваться в качестве покрывных материалов в фармацевтическом производстве. Более того наиболее прочными и эластичными являются хитозан-желатиновые и хитозан-агаровые плёнки с включениями катионов Rh^{3+} . Старение ма-

териалов происходит неравномерно во времени. Исследуемые плёнки способны к восстановлению эластичности структуры.

При поддержке гранта РНФ № 23-23-00022.

Список литературы

1. Su JinLee, Min A.Gwak, KiramageChathuranga, Jong SooLee, JaseungKoo, Won HoPark (2022). Multifunctional chitosan/tannic acid composite films with improved anti-UV, antiox-

idant, and antimicrobial properties for active food packaging. Food Hydrocolloids Volume 136, Part A, March 2023, 108249.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СУШКИ НА СВОЙСТВА ЖЕРТВЕННОГО СЛОЯ ПРИ ЕГО ФОРМИРОВАНИИ

О. А. Голованова, Д. В. Пусовская, С. А. Кузнецова
 Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор О. А. Голованова
 Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
 Омский научно-исследовательский институт приборостроения
 info@oniir.ru.

В последние годы большое внимание привлекли к себе реакционные многослойные материалы, изготовленные путем магнетронного распыления. Это так называемые энергетические пленки с эффектом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), на основе которых изготавливается многослойная энергетическая фольга [1].

Одной из проблем при изготовлении СВС фольги является проблема по отделению ее от подложки.

Экспериментально был выбран состав жертвенного слоя. Использовали жертвенный слой состава: Na_2SO_4 (0,05 %), K_2SO_4 (0,05 %), спирт

этиловый (1 %) и ОП-10 (0,1 %), на который напыляли СВС фольгу. При изменении температуры сушки слоя столкнулись с тем, что ранее при помещении подложки в воду СВС фольга отделялась за короткий промежуток времени, а с увеличением температуры перестала отделяться вообще.

Целью работы было изучить влияние температуры сушки жертвенного слоя на его свойства.

Было рассмотрено три температурных режима: 90° , 180° , последовательная сушка сначала при 90° , затем при 180° . Время сушки составляло 30 мин, в третьем режиме по 30 мин на

каждую температуру. Высушенные слои изучали с помощью цифрового микроскопа.

Жертвенный слой наносили на керамические подложки центрифугированием со скоростью 1000 об/мин в течение 10 с. Скорость вращения центрифуги подбирали экспериментально. Далее подложки помещали в сушильный шкаф, разогретый предварительно до 90° и 180° соответственно.

На поверхности подложки, высушенной при температуре 90° жертвенный слой представляет собой покрытие, состоящее из большого количества мелких зерен, около 118 штук на площади 0,078 мкм². Геометрическая форма зерен различна, некоторые зерна имеют почти круглую форму, некоторые вытянутую, эллипсоидную. Размер зерен не превышает 0,019 мкм в диаметре.

На поверхности подложки, высушенной при температуре 180° жертвенный слой представляет собой покрытие, состоящее из небольшого количества агрегатов из зерен, около 20 штук на 0,078 мкм². Форма агрегатов различна, в своем составе агрегат может содержать от 3 до 5 зерен. Геометрическая форма зерен одинаковая, эллипсоидная. Размер агрегатов не превышает 0,044 мкм в максимальном диаметре и 0,015 мкм в минимальном.

На поверхности подложки, высушенной последовательно при температурах 90° и 180° жертвенный слой представляет собой покрытие, состоящее из небольшого количества зерен, около 28 штук на 0,078 мкм². Геометрическая форма

зерен одинаковая, эллипсоидная. Размер зерен не превышает 0,018 мкм в максимальном диаметре и 0,009 мкм в минимальном.

После погружения подложки в воду начинается активное растворение жертвенного слоя. В случае, когда зерен много фронт растворения продвигается активно. В виду того, что косинус угла смачивания водой на данной подложке равен 0,5833, когда фронт растворения поглощает зерно жертвенного слоя косинус угла смачивания увеличивается до 0,9488, тем самым увеличивая скорость продвижения воды между подложкой и фольгой. А т. к. зерен много, то эта скорость на протяжении времени не уменьшается и этот процесс приводит к полному отделению фольги от подложки за довольно короткое время.

В случае, когда зерен в разы меньше, несмотря на то, что размеры могут быть больше и возможно образование агрегатов, фронт растворения жертвенного слоя не распространяется. Расстояние между, так называемыми, центрами растворения много больше, чем их размеры. Вероятно, поэтому растворения жертвенного слоя не происходит, и как следствие, не происходит отделения СВС фольги от подложки.

По результатам проведенных экспериментов был выбран оптимальный температурный режим для сушки жертвенного слоя. Керамическую подложку после центрифугирования для сушки следует поместить в предварительно разогретый сушильный шкаф до температуры 90° на 30 мин.

Список литературы

1. Корж И. А., Зонова Ю. С. Разработка технологии получения самоподдерживающихся нанопленок с эффектом СВС // Радиотехни-

ка, электроника и связь: тез. докл. V Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОНИИП, 2019. – С. 434–443.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ, СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ В СМЕСЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ АТОМНО-АДСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М. В. Горбатов

Научный руководитель – д.г.-м.н., заведующий кафедрой
неорганической химии, профессор О. А. Голованова

Кафедра неорганической химии

Химический факультет

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А, gorbatov_m_v@mail.ru*

Увеличение потребления благородных металлов и меди в микроэлектронике, в качестве катализаторов, в медицине и в других отраслях промышленности ведет к увеличению спроса на эти металлы и как следствие увеличивает их стоимость. Поиск новых источников, перечисленных выше элементов, делает актуальной задачу точного определения содержания этих элементов в смесях сложного состава. Наиболее распространенным методом анализа благородных металлов является атомно-абсорбционная спектроскопия, так как позволяет определять точно минимальные количества металлов.

Цель работы: разработка методики определения ионов меди, серебра, золота, платины, палладия в сложных смесях методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

При помощи атомно-адсорбционного спектрометра «Analytik jena NovAA 800» с автодозатором, пламенным атомизатором, с высокочастотной дейтериевой коррекцией проводилось исследование растворов, содержащих ионы меди, серебра, золото, платины, палладия.

Для определения концентрации ионов металлов использовались градуировочные графики, полученные с использованием ГСО на соответствующие элементы.

Результаты исследования исходной пробы массой 2 грамма приведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание ионов металла в пробе

Определяемый ион- металл	Содержание в пробе, %
Медь	26
Серебро	4
Золото	1
Платина	0,3

На основании приведенных данных в табл. 1 можно сделать вывод, что в исследуемой пробе преобладают ионы меди, далее по уменьшению содержания ионов серебра, золота и платина. В дальнейшем планируется разработать способы отделения ионов меди, что приведет к концентрированию благородных металлов.

Заключение: показано, что с помощью разработанной методики с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии проведено точное определение количества благородных металлов и ионов меди в сложных смесях разного состава.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЗОЛЫ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ВИБРОБРИКЕТИРОВАНИЯ

Д. А. Горлушко¹, М. А. Балмашнов¹, А. М. Ларионов²
Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ Н. М. Кижнера М. А. Балмашнов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

²Муниципальное казенное общеобразовательное учреждение вечерняя (сменная)
общеобразовательная школа № 8
634031, г. Томск, ул. Демьяна Бедного, 18/2, vsch8@mail.ru

Задача утилизации и переработки золошлаковых материалов актуальна для 172 российских теплоэлектростанций, использующих в качестве топлива уголь. На многочисленных золоотвалах скопилось более 1,5 млрд. т отходов, количество которых растет год от года, так как утилизация золы в РФ не достигает 10 %. В работе И. С. Кожуховского [1] утверждается, что площадь земель, отведенных под золоотвалы в России составляет около 30 тыс. га. Негативное воздействие на окружающую среду свойственно хранилищам отходов тепловых электростанций. Золоотвалы способствуют перемещению растворенных ингредиентов в поверхностные и грунтовые воды. Они неблагоприятно влияют на здоровье людей и природу, могут стать причиной экологического загрязнения. Земли, выделенные на размещение золоотвалов, практически навсегда выводятся из использования. Вовлечение золы в переработку позволит сэкономить невозобновляемые природные ресурсы, положительно отразится на экологическом состоянии в зонах расположения предприятий угольной энергетики, а также позволит расширить минерально-сырьевую базу строительной индустрии. Применение рассматриваемых материалов в промышленности сопровождается определенными сложностями, как техническим, так и организационными. Одним из вариантов преодоления упомянутых сложностей является компактирование, оно позволит повысить производительность и улучшить условия труда, механизировать и автоматизировать процессы последующего использования, улучшит условия хранения и транспортировки золошлаковых материалов, снизит потери сырья и готовой продукции.

Целью работы является исследование влияния природы и концентрации связующего в процессе вибробрикетирования на прочностные характеристики гранул золошлаковых материалов Северской тепловой электростанции.

В данной работе изучалось влияние связующих на механические характеристики гранул.

Объектом исследования является образец золошлаковой смеси, отобранной на золоотвале Северской ТЭЦ. Исследуемый материал образуется при сжигании Кузбасского угля в дисперсном состоянии и методом гидроудаления транспортируется на золоотвал по системе пульпопровода. Материал был отобран у самой трубы гидроудаления золоотвала, затем был высушен.

Технология компактирования включала в себя следующие этапы:

- отбор пробы золошлаковой смеси;
- увлажнение водой золы (до содержания жидкой фазы в свежеприготовленных гранулах 20 % масс.) и добавление связующего материала (жидкого натриевого стекла/поливинилового спирта/глиоксаля);
- гранулирование, полученной шихты, методом вибробрикетирования и твердение гранул в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1,5 часов.

Полученные гранулы представляют собой цилиндры с диаметром 10 мм. Работа проводилась на вибрационном столе. Уплотняемый материал укладывался в форму. После чего форма устанавливалась и закреплялась на поверхности вибростола с помощью прижимов. Часть свежеприготовленных гранул помещали в сушильный шкаф, где они твердели, в течение 1,5 часов, при температуре 110 °С. Прочность на сжатие свежеприготовленных и высушенных образцов определялось на установке для определения статической прочности гранул.

Исследование влияния концентрации связующего на статическую прочность гранул, полученных методом вибробрикетирования, показало, что без добавки связующего гранулы имеют очень низкий предел прочности: 0,0115 МПа у свежеприготовленных гранул и 0,0018 МПа у

высушенных гранул, на прочность свежеприготовленных гранул концентрация связующего не влияет и не превышает 0,017 МПа, а для высушенных гранул характерно увеличение прочности с ростом концентрации связующего и до-

стигает максимальных значений при 10 % мас. 0,63 МПа для глиоксаля и 0,40 МПа для жидкого стекла, при 1 % мас. 0,28 МПа для поливинилового спирта.

Список литературы

1. Кожуховский И. С., Целыковский Ю. К. Угольные ТЭС без золошлакоотвала: реальность и перспективы // *Энергетик*, 2011. – № 6. – С. 20–23.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ПЕРОКСО-МЕТОДОМ

А. А. Горшков

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав. кафедрой
«Экология и химическая технология» В. В. Авдин

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
454080, Россия, Челябинск, проспект Ленина, 76, agorshkov@susu.ru

Гидротермальный пероксо-метод позволяет в контролируемых условиях получать наночастицы анатаза высокой чистоты и кристалличности без использования дорогостоящих и токсичных титанорганических прекурсоров [1]. В то же время, в настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании данной методики для получения композитных наноматериалов.

Нами разработана методика получения нанокompозитов на основе ядер магнетита, покрытых оболочкой смешанного оксида титана/кремния. Частицы магнетита получали осаждением гидроксидом аммония из эквимольной смеси водных растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при непрерывном воздействии ультразвука. С целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода отмытые ядра магнетита стабилизировали поливиниловым спиртом путём ультразвукового диспергирования в горячем водном растворе ПВС (M_w 85,000–124,000) до получения стабильной суспензии [2]. В качестве прекурсора диоксида титана использовали свежеполученный водный раствор пероксотитановой кислоты (получен растворением гидратированного геля диоксида титана в перекиси водорода, значение pH раствора доводили до 9 гидроксидом аммония). При выдерживании на водяной бане и интенсивном перемешивании к

раствору приливали заданный объём суспензии частиц магнетит/ПВС – чтобы, в зависимости от образца, расчётное мольное отношение железа и титана составляло соответственно 1:10, 2:10 либо 3:10. Сразу же после этого вводили в смесь заданный объём свежеполученного золя кремниевой кислоты (pH 2, получен пропусканием раствора силиката натрия через колонку с катионитом) – чтобы, в зависимости от образца, расчётное мольное отношение кремния и титана составляло соответственно 0:1, 1:2 либо 1:1. Смесь, объём которой доводили дистиллированной водой до 80 мл, переносили в автоклав объёмом 140 мл и проводили гидротермальную обработку в течение 24 часов при температуре 180 °С и саморегулирующемся давлении. После извлечения из автоклава частицы отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 100 °С. Каждый полученный образец разделяли на три равные части, одну из которых не подвергали дальнейшей обработке, вторую и третью прокачивали в муфельной печи соответственно при 350 °С и 700 °С в течении часа. Таким образом была получена серия из 27 образцов композитов.

Данные о размере частиц в водной суспензии были получены методом динамического светорассеяния с использованием анализатора NANOTRAC Flex. Установлено, что средневзвешенные размеры частиц композитов варьируют

ся в широких пределах от 96,6 нм до 1504,3 нм. Зависимость размеров частиц от содержания железа в составе композитов является немонотонной: минимальные размеры (в среднем 144,4 нм) имеют частицы композитов с мольными соотношениями железа и титана 2:10, в то время как размеры частиц композитов с мольными соотношениями железа и титана 1:10 и 3:10 отличаются незначительно (в среднем соответственно 193,1 нм и 217,2 нм). Зависимость размеров частиц от содержания кремния в составе композитов является монотонно-убывающей: средние размеры частиц образцов с мольными соотношениями кремния и титана 0:1, 1:2 и 1:1 составили соответственно 213,7 нм, 178,1 нм и 162,8 нм. Зависимость размеров частиц от температуры обработки является монотонно-возрастающей: средние размеры частиц образцов, подвергнутых обработке при 100 °С,

350 °С и 700 °С составили соответственно 169,1 нм, 165,4 нм и 220,2 нм (что, может объясняться агрегацией частиц при высоких температурах).

Также был произведен элементный анализ (с элементным картированием) сухих частиц образцов композитов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оснащенного приставкой EDS Oxford INCA X-max 80. Экспериментально определен элементный состав (по железу, кремнию и титану) всех образцов оказался приближен к расчетному. Во всех кремнийсодержащих композитах наблюдалось сегрегация фазы оксида кремния. Также наблюдалась сегрегация фазы оксида железа в образцах с наиболее высоким содержанием железа. Существенного изменения фазовой однородности образцов при прокаливании зафиксировано не было.

Список литературы

1. Ilkaeva M., Krivtsov I., Avdin V., Khainakov S. // *Colloid Surface A.*, 2014. – V. 456. – P. 120–128.
2. Darwish M. S. A., Al-Harbi L. M., Bakry A. // *J Therm Anal Calorim.*, 2022. – V. 147. – P. 11921–11930.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ BaRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{Nd, Gd–Ho, Tm, Y}$)

М. В. Григорьев, Д. Ю. Бурдина, А. У. Алиев, Д. Н. Баранов, Д. Р. Захарова, А. В. Русейкина
Научный руководитель – к.х.н., профессор А. В. Русейкина

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6, adeschina@mail.ru

Для четверных бариевых халькогенидов спрогнозирована низкая решеточная теплопроводность, что позволяет рассматривать их как потенциальные термоэлектрические материалы [1]. Спрогнозированная ширина запрещенной зоны для BaRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La–Nd, Sm, Gd–Lu, Sc, Y}$) составляет 0,8–1,61 эВ [1], причем DFT расчеты проводились из предположения, что соединения с $\text{RE} = \text{La–Nd}$ кристаллизуются в пространственной группе $Pnma$, а соединения с $\text{RE} = \text{Sm, Gd–Lu, Y, Sc}$ в $Cmcm$.

В данной работе поликристаллические четверные селениды BaRECuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd–Ho, Tm, Y}$) получены методом восстановительного селенидирования [2]. Кристаллографические параметры представлены в таблицах 1, 2.

В кристаллических структурах BaRECuSe_3 катионы Cu^+ , Ba^{2+} , RE^{3+} находятся в независимых кристаллографических позициях. Ионы Cu^+ , ко-

ординируя вокруг себя Se^{2-} , образуют искаженные тетраэдры $[\text{CuSe}_4]^{7-}$, которые соединены вершинами в бесконечные линейные цепочки. Катионы Ba^{2+} имеют тригонально-призматическое окружение $[\text{BaSe}_6]^{10-}$, их координационные полиэдры образуют одномерные цепочки вдоль направления $[100]$. Искаженные октаэдры $[\text{LnSe}_6]^{9-}$ образуют двумерные слои вдоль направления $[100]$. В ряду этих соединений лантаноидное сжатие приводит к уменьшению постоянных решетки (табл. 1,2), объемов элементарных ячеек от $641,12(3) \text{ \AA}^3$ до $604,15 \text{ \AA}^3$, а также расстояний $d(\text{RE–Se})$. Это приводит к снижению координационного насыщения для RE^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Таблица 1. Кристаллографические параметры образцов BaLnCuSe₃ (Ln = Nd, Gd, Tb)

	BaNdCuSe ₃	BaGdCuSe ₃	BaTbCuSe ₃
Пространственная группа	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
Структурный тип	KZrCuS ₃	KZrCuS ₃	KZrCuS ₃
<i>Z</i>	4	4	4
<i>a</i> (Å)	4,2377(1)	4,1923(1)	4,1802(7)
<i>b</i> (Å)	13,9361(3)	13,9307(4)	13,9196(3)
<i>c</i> (Å)	10,8560(3)	10,6814(3)	10,6266(2)
<i>V</i> (Å ³)	641,12(3)	623,81(3)	618,33(2)
R факторы	<i>R</i> _{wp} = 6,73	<i>R</i> _{wp} = 7,87	<i>R</i> _{wp} = 7,54
	<i>R</i> _p = 5,01	<i>R</i> _p = 5,49	<i>R</i> _p = 5,22
	<i>R</i> _B = 3,49	<i>R</i> _B = 1,38	<i>R</i> _B = 1,38
	χ^2 = 1,38	χ^2 = 1,73	χ^2 = 2,47

Таблица 2. Кристаллографические параметры образцов BaRECuSe₃ (Ln = Dy, Ho, Y, Tm)

	BaDyCuSe ₃	BaHoCuSe ₃	BaYCuSe ₃	BaTmCuSe ₃
Пространственная группа	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
Структурный тип	KZrCuS ₃	KZrCuS ₃	KZrCuS ₃	KZrCuS ₃
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>a</i> (Å)	4,16815(6)	4,1595(5)	4,16742(6)	4,14341(5)
<i>b</i> (Å)	13,9145(2)	13,9115(2)	13,9131(2)	13,8957(2)
<i>c</i> (Å)	10,5900(1)	10,5593(1)	10,5862(1)	10,4932(1)
<i>V</i> (Å ³)	614,19(2)	611,01(1)	613,81(1)	604,15(1)
R факторы	<i>R</i> _{wp} = 6,04	<i>R</i> _{wp} = 6,40	<i>R</i> _{wp} = 6,82	<i>R</i> _{wp} = 5,93
	<i>R</i> _p = 4,41	<i>R</i> _p = 4,41	<i>R</i> _p = 4,60	<i>R</i> _p = 4,21
	<i>R</i> _B = 1,38	<i>R</i> _B = 1,38	<i>R</i> _B = 1,38	<i>R</i> _B = 1,38
	χ^2 = 2,05	χ^2 = 2,46	χ^2 = 2,65	χ^2 = 2,38

Список литературы

1. Pal K.; Xia Y.; Shen J.; He J.; Luo Y.; Kanatzidis M. G.; Wolverton C. Accelerated discovery of a large family of quaternary chalcogenides with very low lattice thermal conductivity. *Comput. Mater.*, 2021. – 7. – 82.
2. Grigoriev M. V., Solovyov L. A., Ruseikina A. V., Aleksandrovsky A. S., Chernyshev V. A., Velikanov D. A., Garmonov A. A., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Shestakov N. P., Matigorov A. V., Volkova S. S., Ostapchuk E. A., Kertman A. V., Schleid T., Safin D. A. // *Int. J. Mol. Sci.*, 2022. – 23. – 1503.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

В. Н. Даминдарова, Е. С. Селиверстов, А. А. Карслиду
Научный руководитель – д.х.н., заведующая кафедрой общей химии
института фармации химии и биологии О. Е. Лебедева

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)
308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85, Info@bsu.edu.ru*

Катализаторы широко применяются в различных процессах химической, нефтехимической, фармацевтической промышленности. Новые классы катализаторов и прекурсоров катализаторов появляются достаточно регулярно. Так, в последнее десятилетие растет интерес к слоистым двойным гидроксидам (СДГ), называемым также анионными глинами. Полагают, что каталитическая активность этого класса соединений в окислительно-восстановительных процессах обусловлена перераспределением электронной плотности, которое вызвано изоморфным замещением катионов двухвалентных металлов на катионы трехвалентных металлов в бруситоподобной кристаллической решетке. Следствием данного явления становятся избыточный положительный заряд, который компенсируется межслоевыми анионами [1].

Цель работы – изучение каталитических свойств слоистых двойных гидроксидов, содержащих катионы олова. Выбор данного катиона обусловлен информацией о потенциальной активности оловосодержащих систем [2–5].

Объектами исследования стали оловосодержащий Mg–Sn–Al СДГ и продукт его термической обработки – слоистые двойные оксиды (СДО). Для сравнения использовали Mg–Al СДГ и гидроксид двухвалентного олова, а также продукт его термической обработки.

Расчетная степень замещения магния на олово составила 20 %. Исходные слоистые двойные гидроксиды получали методом соосаждения из кристаллогидратов соответствующих солей ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с последующей выдержкой под маточным раствором при температуре 25 °С в течение 24 часов, а затем при 80 °С в течение 48 часов. Образцы промывались до нейтрального значения pH, после чего высушивались до постоянной массы. Прокаливание СДГ, приводящее к образованию

слоистых двойных оксидов, проводилось при 600 °С в течение 120 минут со скоростью нагрева 15 °/мин.

Изучение каталитической активности осуществлялось в двух реакциях: окислении тетраметилбензидина пероксидом водорода с образованием сине-зеленого СТ-комплекса (так называемый пероксидазный тест) и фотокаталитическом разложении красителя бриллиантового зеленого. Изучался раствор красителя с концентрацией 3,3 мкмоль/л.

Результаты исследования показали, что гидроксид олова(II) и его оксиды не обладают каталитической активностью по отношению к окислению тетраметилбензидина. Наиболее ярко выраженная полоса поглощения при 652 нм, соответствующая СТ-комплексу [6], наблюдается для оловосодержащего слоистого двойного гидроксида, в меньшей степени – для слоистых двойных оксидов, полученных из данного СДГ. Mg–Al слоистый двойной гидроксид, а также полученные из него СДО характеризуются крайне низкой активностью по сравнению с образцами, в структуру которых инкорпорировано олово.

Во второй изученной реакции были получены противоположные результаты. Присутствие оловосодержащего СДГ или продукта его термической деструкции не оказало существенного влияния на фотодеградацию бриллиантового зеленого: наибольшую эффективность показал продукт термической обработки гидроксида олова(II), в то время как Mg–Al СДГ и его оксиды ингибировали данный процесс.

Таким образом, проведенные исследования показали, что олово в составе слоистых двойных гидроксидов способно оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на скорость пероксидного окисления и фотолиза различных органических соединений.

Список литературы

1. Wu Y., Liu X., Lei Y., Qiu Y. et al. // *Applied Clay Science*, 2017. – V. 150. – № 15. – P. 34–41.
2. Галанов С. И. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский государственный университет, 1999. – 145 с.
3. Птицына Н. В., Берлин П. А., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.*, 1990. – № 11. – С. 816–820.
4. Yang X., Liu Y., Li X., Ren J. et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018. – V. 6. – P. 8256–8265.
5. Tang B., Li S., Song W.-C., Yang E.-C. et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020. – V. 8. – P. 3796–3808.
6. Fan K., Xi J., Fan L., Wang P. et al. // *Nature Communications*, 2018. – V. 9. – № 1. – 11 p.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu (I) НА ОСНОВЕ ТРИС(6-МЕТИЛ-2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА

Я. В. Демьянов

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. А. В. Артемьев

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, demyanov@niic.nsc.ru

В последние годы значительно возросло число исследований, посвящённых синтезу соединений, обладающих хорошими люминесцентными свойствами и их практическим приложениям. Такие соединения очень востребованы как перспективные материалы для OLED-устройств, люминесцентных сенсоров. Значительный интерес в этом отношении представляют комплексы меди(I) с различными P,N-донорными лигандами, которые выгодно отличаются богатым структурным разнообразием и возможностью тонкой «настройки» эмиссионных свойств, за счёт варьирования лигандного окружения [1–4].

В настоящей работе нами синтезированы и исследованы новые комплексы Cu(I) на основе трис(6-метил-2-пиридил)фосфина. Его взаимодействие с CuI и CuBr при комнатной температуре в MeCN приводит к образованию четырёхъядерных цвиттер-ионных комплексов **1** и **2**.

Интересно, что реакция с CuI в дихлорметане также позволяет получить цвиттер-ионный комплекс **3**, где наблюдается различное координационное окружение атомов меди. В тоже время, реакция с CuCl приводит к образованию биядерного комплекса **4** (Схема 1).

Строение и фазовая частота синтезированных комплексов была установлена методами РСА, РФА, ИК, а состав подтверждён элементным анализом. При комнатной температуре комплексы **1–4** проявляют интенсивную жёлто-зелёную фотолюминесценцию в области 535–580 нм (Рис. 1а). При охлаждении образцов до 77 К наблюдается значительное усиление фотолюминесценции без выраженного термохромного эффекта.

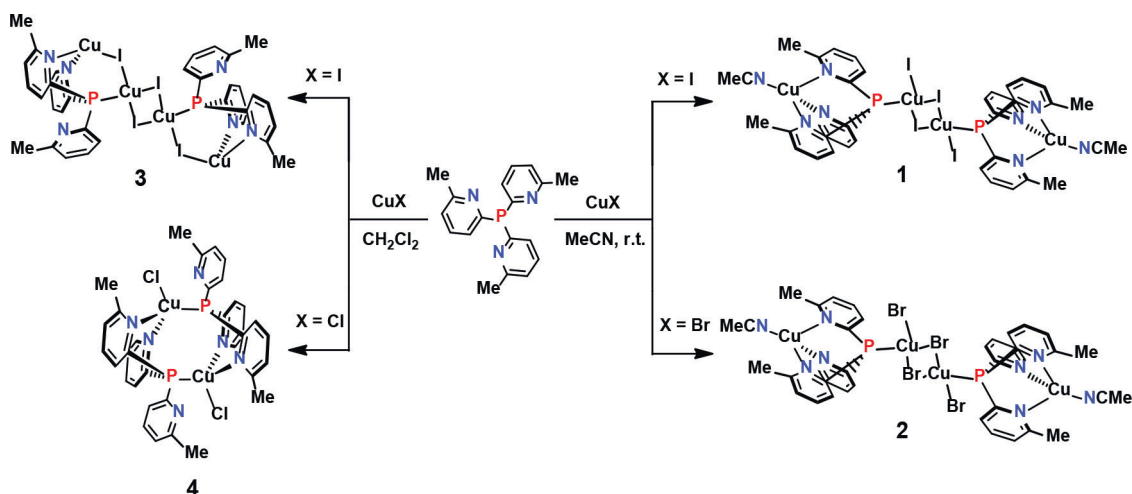


Схема 1. Синтез комплексов меди (I) с трис(6-метил-2-пиридил)фосфином

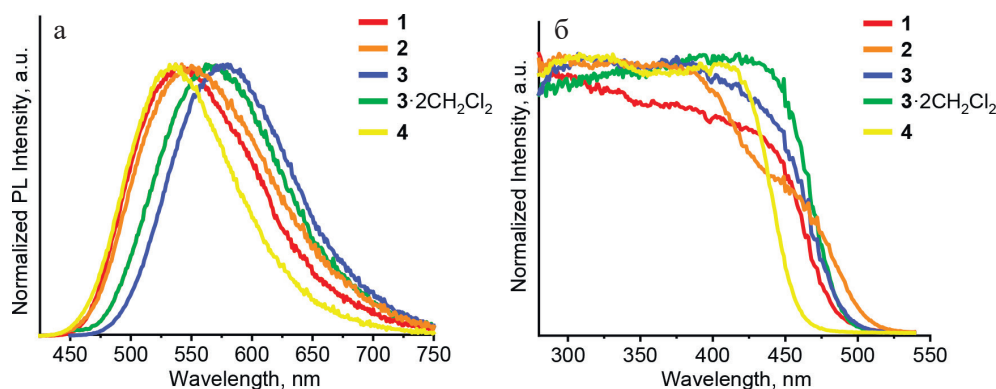


Рис. 1. Нормализованные спектры эмиссии (а) и возбуждения (б) комплексов 1–4

Таким образом, на основе трис(6-метил-2-пиридил)фосфина синтезирован ряд галогенидных комплексов меди(I), обладающих яркой фосфоресценцией при комнатной температуре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-73-10110.

Список литературы

1. Housecroft C. E., Constable E. C. // *J. Mater. Chem. C*, 2022. – V. 10. – P. 4456–4482.
2. Liu W., Fang Y., Li J. // *Adv. Funct. Mater.*, 2018. – V. 28. – P. 1705593.
3. Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovanella U., Marinotto D., Righetto S. // *Coord. Chem. Rev.*, 2016. – V. 306. – P. 566–614.
4. Wallesch M., Volz D., Zink D. M., Schepers U., Nieger M., Baumann T., Bräse S. // *Chem. Eur. J.*, 2014. – V. 20. – P. 6578–6590.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ПОРИСТОГО Y_2O_3

В. С. Деревщиков^{1,3}, Д. И. Прохоров^{2,3}, Е. Г. Малькович^{2,3}, В. В. Лисица^{2,3}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск

²Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск

³Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, derevsh@catalysis.ru

Оксид иттрия является перспективным и малоизученным материалом для области катализа. Прогнозирование изменения текстуры Y_2O_3 в процессе температурной обработки представляет собой не только важную материаловедческую задачу, но и вычислительную задачу [1]. В этом исследовании мы применили подход фазового поля, чтобы получить точное математическое описание спекания Y_2O_3 в широком диапазоне температур. В методе фазового поля микроструктура описывается системой непрерывных переменных, границы раздела микроструктуры имеют конечную ширину, по которой перемещается спекающийся материал. Для верификации

математической модели были проведены эксперименты по спеканию оксида иттрия и получены данные о текстурных и структурных свойствах Y_2O_3 . Разработанная модель позволяет рассчитать уменьшение удельной поверхности и объема пор оксида иттрия для пор в диапазоне от 3 до 70 нм, а также определить скорость роста кристаллитов Y_2O_3 в процессе спекания. Модель позволила определить, что ступенчатый нагрев с 600 до 900 и 1200 °С приводит к снижению удельной поверхности оксида иттрия с 54 до 15 и 5 м²/г соответственно.

Следует отметить, что полученные экспериментальные микрофотографии кросс-секций

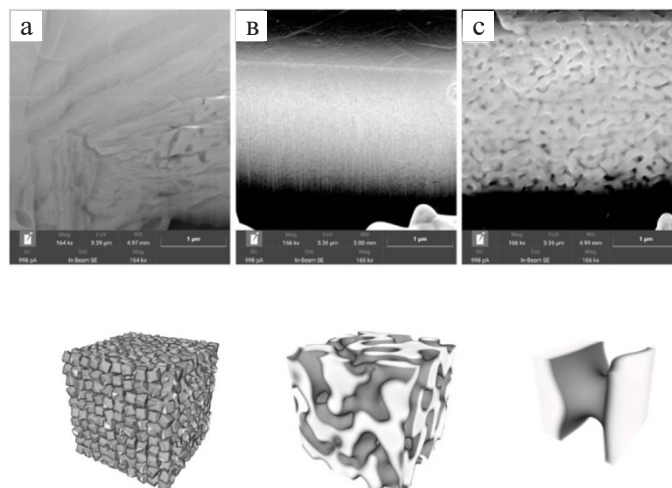


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии кросс-секции носителя Y_2O_3 при температурах 600 (А), 900 (В), 1200 °С (С) (вверху), соотв. результат моделирования пористой структуры, полученный с использованием подхода фазового поля (внизу)

образцов оксида иттрия находятся в визуальном соответствии с модельными изображениями (рис. 1). Используемый в работе подход может быть использован для предсказания эволюции текстурных свойств пористых материалов (катализаторов, сорбентов, керамики) в условиях воздействия высоких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект ААА-А-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010)). Численные эксперименты были выполнены при частичной поддержке РНФ (проект № 21-71-20003).

Список литературы

1. Derevschikov V. S. , Prokhorov D. I. , Bazaikin Y. V. , Malkovich E. G. , Yatsenko D. A. , Lisitsa V. V. *Phenomenology and Modeling of Y_2O_3 Porous Grain Sintering Ceramics International*, 2022. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.110.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТВАЛА ТОМСКОЙ ГРЭС-2

Д. В. Дога, Е. А. Стребков, А. А. Блинова, Т. Х. Нгуен

Научный руководитель – к.т.н., доцент научно-образовательного центра Н. М. Кижнера И. В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru.

На протяжении нескольких десятилетий золошлаки рассматривались исключительно как не подлежащий переработке отход и утилизировались в золоотвалах. Подобный подход, ожидаемо, привёл к переполнению золоотвалов и невозможности дальнейшего накопления зол. Описанная проблема актуальна для большинства теплоэлектростанций, в том числе, для томской ГРЭС-2.

Таким образом, поиск путей переработки зол и сопутствующее изучение их свойств явля-

ется актуальной задачей химической промышленности, экологии и теплоэнергетики.

Целью данной работы является изучение физико-механических характеристик золы ГРЭС-2 томской области.

В рамках данной работы были рассмотрены основные физико-механические характеристики золы отвала ГРЭС-2, сведённые в таблицу 1. Кроме того, исследован гранулометрический состав материала, представленный в виде гистограммы на рисунке 1.

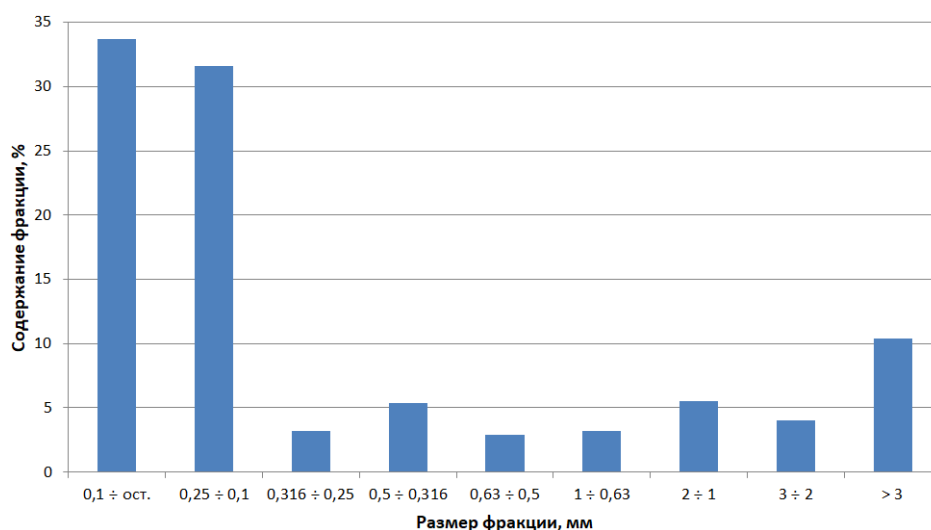


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам

Таблица 1. Основные физико-механические характеристики золы отвала

Наименование характеристики	Индекс	Единицы измерения	Значение
Насыпная плотность	γ_n	г/см ³	1,0463
Истинная плотность	ρ	г/см ³	2,6600
Удельная поверхность	S	см ² /г	5362
Относительная влажность	$\omega_{отн}$	%	0,93
Абсолютная влажность	$\omega_{абс}$	%	1,30

Как видно из гистограммы, материал представлен, в основном, мелкой фракцией (< 0,25 мм). Это говорит о том, что материал является тонкодисперсным.

Полученные данные могут послужить теоретическим базисом для дальнейших исследований. Дальнейшее изучение свойств материала позволит выработать рекомендации по переработке и использованию ГРЭС-2.

Список литературы

1. Щелоков Я. М. Экологические проблемы энергоёмких производств: справочное пособие / Я.М. Щелоков. – М.: Теплотехник, 2008. – 304 с.
2. Балюра М. В. Исследование строительных свойств золы Томской ГРЭС-2 / М. В. Балюра // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии, оснований и фундаментов: сб. науч. тр. / М. В. Балюра. – Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – С. 97–104.
3. Фурсов В. В. Исследование свойств золошлаковых отходов тепловых электростанций для целей строительства / В. В. Фурсов, М. В. Балюра. // Труды Международной конференции по геотехнике «Развитие городов и геотехническое строительство». – № 4. – СПб., 2008. – С. 673–677.
4. Энергетическая стратегия Томской области [Электронный ресурс].

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ

К. Р. Дубровина, З. М. Хакимова, А. З. Сулейманова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. И. Хацринов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, office@kstu.ru

Введение. Пластовые воды нефтяных месторождений имеют чрезвычайно разнообразный химический состав, зависящий от особенностей месторождения нефти [1].

Содовые заводы используют в качестве основного сырья рассолы, получаемые подземным выщелачиванием поваренной соли. Однако запасы каменной соли имеются не повсеместно и ограничены. Очищенный рассол, получаемый из пластовых вод нефтяных месторождений, может быть использован в качестве альтернативного сырья для получения кальцинированной соды [2].

Цель работы – исследование состава и свойств пластовой воды ПАО Татнефть им. В. Д. Шашина, очистка пластовой воды в рассол от всех растворимых примесей, кроме хлорида натрия, для производства соды.

Экспериментальная часть

Исследование состава и свойств пластовой воды.

В данной пластовой воде с плотностью $1,1664 \text{ г/см}^3$ и $\text{pH } 5,44$ в большом количестве содержатся ионы Na^+ , K^+ , Cl^- .

Для установления состава пластовой воды были использованы следующие методы: оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография, титриметрия, флуориметрия. В результате установлено, что основными являются хлорид-ионы (151670 мг/л), затем следует натрия-ионы (91866 мг/л). Третьими по содержанию являются кальций-ионы (16826 мг/л). Также большим является содержание магний-ионов (3555 мг/л) и калий-ионов (1353 мг/л).

Удаление нефтепродуктов.

Пластовая вода имеет ярко выраженный запах нефтепродуктов, поэтому в первую очередь необходимо было удалить их из рассола. В подготовленной пластовой воде содержание нефтепродуктов составляет $1,05 \text{ мг/л}$.

Очистку рассола от следов нефтепродуктов и железа проводили пропусканием сырого рас-

сола через слой адсорбентов цеолит-уголь-цеолит (массовое соотношение $5:1:3$).

После пропускания рассола через слой цеолитов и активированного угля содержание нефтепродуктов снизилось более чем в 30 раз и достигло $0,034 \text{ мг/л}$.

Удаление солей кальция, магния и других примесей.

Сырой рассол также содержит примеси солей кальция и магния.

Для очистки пластовой воды от ионов кальция и магния экспериментально был выбран содово-каустический «мокрый» метод, так как с помощью данного метода удалось свести содержание ионов кальция и магния в очищенном рассоле к нулю.

Данный метод заключается в последовательном введении в рассол реагентов, предварительно растворенных в очищенном рассоле. В предлагаемом нами методе очистки принудительный подогрев рассола исключается, т. к. нагрев рассола происходит за счет тепла, выделяющегося при растворении реагентов Na_2CO_3 и NaOH в рассоле.

Для удаления солей кальция используют соду Na_2CO_3 . Таким образом, кальций осаждался в виде CaCO_3 .

Для удаления из рассола магниевых солей в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ был использован NaOH .

Очередность подачи реагентов определяли по содержанию ионов кальция и магния в рассоле ($\text{Ca}^{2+} = 15,30 \text{ г/л}$ и $\text{Mg}^{2+} = 3,49 \text{ г/л}$). Поэтому в рассол сначала вводят содовую суспензию, а затем сразу же раствор едкого натра. В результате смешивания образовывалась грубодисперсная фаза, состоящая из гидроксида магния и карбоната кальция. Полученную суспензию оставляют на 12–14 ч для отстаивания и осветления.

В результате удалось получить очищенный рассол с концентрацией $217\text{--}233 \text{ г/л}$. Содержание ионов кальция и магния сведено к нулю.

Таким образом, на основе изученного ионного состава пластовой воды было установлено, что ее можно отнести к рассолам и использовать для получения технической кальцинированной

соды. Было предложено проводить предварительную очистку рассола от следов нефтепродуктов и железа пропусканием через слой ад-

сорбентов – цеолит–уголь–цеолит. Для очистки пластовой воды от примесей солей кальция и магния был выбран содово-каустический метод.

Список литературы

1. Бурдынь Т. А. *Химия нефти, газа и пластовых вод.* – М.: Недра, 1978. – 277 с.
2. Заболотная Н. В. *Общая химическая технология «Производство соды»: методические указания.* – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – 33 с.

Text-to-Image ГЕНЕРАТИВНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ РАСТВОРНОЙ ХИМИИ, ОСНОВАННАЯ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕДУРАХ И МОДЕЛИ ОБРАБОТКИ ЕСТЕСТВЕННОГО ЯЗЫКА BERT

И. С. Дубровский, Н. С. Серов

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

Россия, Санкт-Петербурге, Кронверкский проспект, 49, dubrovsky@scamt-itmo.ru

Наноматериалы находят широкое применение при разработке оптических приборов, катализаторов, фармацевтических препаратов, диагностических систем и систем адресной доставки лекарств. Морфология наноматериалов, то есть их линейные размеры, форма и структура поверхности, часто определяет их эффективность при применении в этих областях. Например геометрия наноматериалов может влиять на эндоцитоз данных наноматериалов клетками иммунитета [1]. Для того, чтобы получить наноматериал с оптимальными характеристиками приходится контролировать эти параметры. Однако из-за того, что при синтезе наноматериалов присутствует большое количество взаимосвязанных параметров, таких как температура реакции, скорость перемешивания, концентрации реагентов, то предсказание результата того или иного синтеза становится сложной задачей. Классическим подходом является проведение большого числа экспериментов, однако данный метод является ресурсозатратным и может занять много времени.

Одним из возможных подходов является data-driven подход, однако на данный момент с помощью глубокого обучения были разработаны лишь системы для качественного предсказания геометрических форм наноматериалов и предсказания размеров по одной из осей [2]. Также имеющиеся решения невозможно расши-

рить на большее количество химических систем из-за характера отображения данных.

Разработанная нами система способна генерировать изображения наноматериалов, которые получают с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), основываясь на процедурах синтеза данных наноматериалов. Для достижения этой цели применяется предобученная модель обработки естественного языка BERT, переводящая текст синтеза наноматериала в сжатое векторное представление. Полученное векторное представление затем переводится в изображение с помощью генеративного алгоритма, основанного на архитектуре вариационного автоэнкодера. В основе нашей системы лежит созданный вручную датасет из 215 образцов синтезов с СЭМ-изображениями и 15 текстовых шаблонов, которые затем заполнялись значениями для каждого синтеза. За счет различных преобразований данных данный датасет расширен до более 40 000 образцов для обучения.

Охватывая все детали морфологии наноматериала, разработанный подход позволит сократить затраты на разработку наноматериалов с заданными свойствами. При этом данный подход является универсальным, так как любой наноматериал потенциально может быть отображен в виде процедуры синтеза. Таким образом, становится возможным обратный дизайн наноматериалов с заранее заданными морфологическими свойствами.

Список литературы

1. Champion J. A., Mitragotri S. Role of target geometry in phagocytosis // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006 Mar 28; 103(13):4930-4.
2. Khayati G. R. A predictive model on size of silver nanoparticles prepared by green synthesis method using hybrid artificial neural network-particle swarm optimization algorithm // *Measurement*, 2020 Feb 1; 151:107199.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫХ ОКСОРОДАТОВ (III, IV) ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. А. Еремеева

Научный руководитель – к.х.н., н.с. С. Н. Бердюгин

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Лаверентьева 3, alisaeremeeva2001@gmail.com

Смешанные оксородаты (III, IV) щелочноземельных металлов представляют интерес, как вещества, обладающие различными интересными магнитными и электрическими свойствами, обусловленные наличием центров с электронной конфигурацией d^5 Rh(IV). И несмотря на довольно обширный список трудов, посвящённый изучению свойств этих соединений, в литературе не представлен рациональный метод их приготовления. Традиционным методом синтеза оксородатов является длительное спекание источников родия с карботанами, оксидами или пероксидами щелочноземельных металлов при температуре, сильно превышающей $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1–3]. Основными недостатками такого способа синтеза является высокая температура и длительное время, необходимые для протекания твердофазной реакции.

Был разработан новый метод приготовления оксородатов щелочноземельных металлов, основанный на термоллизе соединений предшественников – гидроксородатов щелочноземельных металлов, получаемых гидролизом гексахлорородиат-аниона в щелочной среде [4]. В данном исследовании в качестве источников родия взяты $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, $(2\text{-PicH})_3[\text{RhCl}_6]$ и $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$, NaOH и TMAOH в качестве оснований. В результате обмена лигандов в растворе генерируется $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, который затем осаждается добавлением нитрата щелочноземельного металла.

Эксперименты показали, что при добавлении нитрата стронция к раствору гексагидроксородиат-аниона в соотношении Rh: Sr = 1:1 происходит образование осадка. Согласно дан-

ным элементного анализа, соотношение этих элементов в осадке, составляет 1:1,34, что отличается от соотношения металлов в эталонном $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$.

Таким образом, использование нестехиометрического соотношения Sr:Rh действительно позволяет увеличить содержание родия в осадке, что в дальнейшем позволит синтезировать нестехиометрические оксиды родия и стронция путем термоллиза при значительно более низких ($350\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах. По той же методике проведены осаждения нитратами других металлов: кальция и бария. Использование данного метода на практике показало, что возможно получить продукты, содержащие фазы $\text{Sr}_6\text{Rh}_5\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_9\text{Rh}_8\text{O}_{24}$, являющиеся смешанновалентными, а также CaRh_2O_4 , содержащий исключительно Rh(III).

Было отмечено, что оксородаты щелочноземельных металлов могут являться перспективными фотоэлектрокатализаторами для процессов окисления воды [5] или перекиси водорода. Разработана методика нанесения полученных систем на носитель TiO_2 . Каталитическая активность в реакции разложения перекиси водорода была проверена методами вольтамперометрии и хроноамперометрии. Результаты показали возрастание фототока в световой фазе, что делает исследуемые системы перспективными катализаторами для обнаружения перекиси водорода и её разложения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

Список литературы

1. Stitzer K. E. et al. Growth of $Sr_0Rh_5O_{15}$ single crystals from high-temperature solutions: Structure determination using the traditional 3-D and the 4-D superspace group methods and magnetic measurements on oriented single crystals // *J Am Chem Soc.*, 2001. – Vol. 123. – № 36.
2. Stitzer K. E. et al. Crystal growth, structure determination and magnetism of a new hexagonal rhodate: $Ba_9Rh_8O_{24}$ // *Chemical Communications*, 2001. – Vol. 17.
3. Perry R. S. et al. Sr_3RhO_4 : A new, clean correlated electron metal // *New J Phys.*, 2006. – Vol. 8.
4. Robb W., De M. M., Steyn V. Kinetics of Aquation of Aquopentachlororhodium (III) and Chloride Anation of Diaquotetrachlororhodium (III) Anions // *Inorg Chem.*, 1967. – Vol. 6. – № 3.
5. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting // *Chem Soc Rev.*, 2015. – Vol. 44. – № 15.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИСЕРНЫХ МЕЛЬНИЦ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ

Р. Н. Иванов¹

Научный руководитель – д.т.н., профессор Г. А. Носов²

¹АО фирма «Август»

Россия, Москва, ул. Цандера, д. 6, corporate@avgust.com

²МИРЭА, Российский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова

Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78, rector@mirea.ru

Жидкие тонкодисперсные суспензии находят применение в различных отраслях промышленности. Они используются в качестве пигментов, строительных смесей, химических средств защиты растений, аккумуляторных суспензий, лекарственных препаратов и др. Для их приготовления в настоящее время часто применяются бисерные мельницы [1]. Процесс измельчения твёрдых продуктов в таких аппаратах изучен пока слабо. Поэтому экспериментальные исследования данного процесса представляются весьма актуальными.

В данной работе в качестве модельного измельчаемого продукта использовали 40 % (по массе) суспензию мела в воде. Измельчение производили при проходном режиме на двух лабораторных мельницах: LabStar 0,9 от компании Netzsch и MultiLab 0,6 от компании WAB. В мельнице LabStar использовали керамический бисер с средним диаметром 0,6 мм и степенью заполнения 62 % об. При измельчении в мельнице MultiLab использовали стеклянный бисер с средним диаметром 1,5 мм и степенью заполнения 80 % об. Расход суспензии в мельнице LabStar составлял 350 мл/мин, а в MultiLab – 195 мл/мин. При этом среднее время пребывания

суспензии в мельнице LabStar было 98 с, а в MultiLab 90 с. В процессе приготовления суспензий частота вращения ротора мельницы LabStar составляла 3000 об/мин, а MultiLab 2986 об/мин.

Размер частиц исходных и измельченных суспензий изучали с помощью интегральных и дифференциальных функций распределения, полученных методом лазерной дифракции Фраунгофера. При этом для меры сравнения различных распределений использовали параметр a_5 -процент частиц менее 5 мкм [2]. Изменение динамической вязкости η в процессе приготовления водных суспензий мела изучали с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда при частоте вращения ротора вискозиметра 20 об/мин.

Исходные суспензии мела имели размер частиц от 0,5 до 300 мкм, $a_5=68$ % и кажущуюся динамическую вязкость – 7 мПа·с. После одной операции измельчения на мельнице LabStar процент частиц менее 5 мкм в суспензии увеличился и стал равным 94,5 %. При этом вязкость полученной суспензии составила 1512 мПа·с. При использовании мельницы MultiLab после одного прохода процент частиц менее 5 мкм в суспензии увеличился до 85,2 %, а вязкость до 994 мПа·с.

Нами был также исследован процесс многократного измельчения. При этом было установлено, что с увеличением числа операций измельчения параметр a_5 (рис. 1) и вязкость получаемой суспензии η монотонно возрастали. Так за три операции измельчения суспензия, приготовленная на мельнице LabStar имела следующие характеристики: $a_5 = 99,9 \%$, $\eta = 3430$ мПа·с. Суспензия, приготовленная на мельнице MultiLab при тех же условиях имела параметры: $a_5 = 94,1 \%$, $\eta = 1470$ мПа·с. Различие в характеристиках получаемых суспензии очевидно связано с конструктивными особенностями используемых мельниц и режимами их работы.

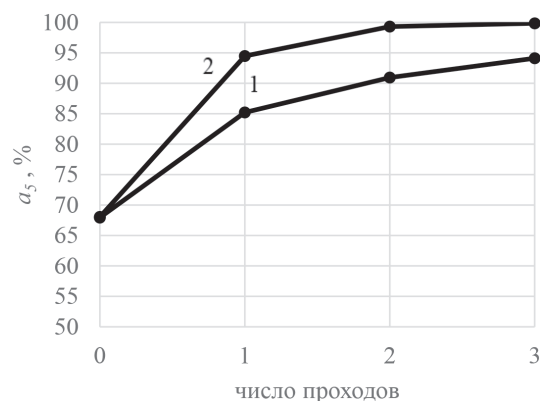


Рис. 1. Зависимость процента частиц менее 5 мкм – a_5 от количества операций измельчения: 1 – мельница MultiLab, 2 – мельница LabStar

Список литературы

1. Островский Г. М. *Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.1.* – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 848 с.
2. Rawle A. *Basic principle of particle size.* Malvern Instruments Limited, 2009. – 12 p.

ВЛИЯНИЕ МИКРОКРЕМНЕЗЁМА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

М. Н. Казакова, Ш. М. Ниязова, З. Х. Тухтамуродова
Научный руководитель – д.х.н., профессор З. Р. Кадырова

Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

Во всем мире большое значение придается удалению отходов в различных отраслях промышленности для решения экологических проблем путем получения готовых продуктов многоцелевого назначения. Из них микрокремнезем является пылевым металлургическим отходом производства ферросилиция.

В данной работе излагаются результаты исследования влияний микрокремнезема на технологические характеристики минеральных волокон для теплоизоляционных материалов на основе базальтов Арватенского месторождения Джизакской области Узбекистана. Следует отметить, что основным сырьем для производства теплоизоляционных материалов являются магматические породы, а также различные промышленные отходы.

Актуальность данной работы заключалась в получении качественного базальтового волокна,

с улучшенными прочностями, неразрывностью путем утилизации отходов – микрокремнезема.

В результате геологоразведочных работ на территории Узбекистана выявлены и оценены запасы месторождений магматических пород, в частности базальта месторождений Арватен, которые считаются устойчивыми к агрессивным средам, таким как кислота и щелочь.

В табл. 1 приведены результаты химического анализа двух образцов базальтовой породы Арватена (Ар № 1, Ар № 2) и микрокремнеземистых отходов (Мкр. № 1, Мкр. № 2).

Результаты химического анализа показали, что в химическом составе базальта Арватенского месторождения количество оксида кремния очень низкое по сравнению с оксидом железа и оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, а содержание оксида алюминия соответствует. Такое содержание оксида кремния не позволяет получить востребованного базальто-

Таблица 1. Химические составы образцов исследуемых компонентов для получения базальтовых волокон

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %									ППП, мас. %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	
Ар № 1	35,13	10,60	0,11	17,88	14,64	8,10	2,14	0,95	0,21	9,83
Ар № 2	35,96	11,20	0,12	15,56	12,76	7,06	2,09	0,85	0,17	10,03
Мкр. № 1	85,00	7,00	–	1,01	2,81	2,07	–	–	0,04	–
Мкр. № 2	87,00	9,00	–	1,05	4,00	3,00	–	–	0,06	–

Таблица 2. Состав шихты и результаты технологических испытаний полученных базальтовых волокон

Состав шихты, мас. %		Технологические параметры			
Базальт	Микрокремнезем	Мк	Мв	Температура плавления, Т °С	
				Начала	Конец
90	10	2,43	1,02	1162	1190
80	20	2,95	1,20	1160	1174
70	30	3,61	1,42	1150	1162
60	40	4,45	1,71	1190	1240
50	50	5,57	2,10	1240	1260
30	70	9,58	3,45	1290	1300
10	90	22,14	7,48	1370	1385

вого волокна и увеличивает температуры варки базальтового расплава. В связи с этим, базальтовую шихту вводили микрокремнезем для увеличения вязкости и кислотности полученных образцов.

На основе вышеизложенного разработаны состав шихты с различными количествами микрокремнезема для получения базальтовых волокон на основе Арватенских базальтов и исследованы их технологические свойства, результаты которых соответственно приведены в табл. 2.

Следует отметить, что показатели модуля кислотности (Мк) и модуля вязкости (Мв) базальтовых шихт является одним из основных

технологических характеристик при получении базальтового волокна. Как показали данные табл. 2, что удовлетворительные технологические показатели преобладают образцы базальтовых волокон, в которых количество микрокремнезема составляет в пределах 10–30 мас. %. В целом, установлено, что для получения расплава необходимого с целью вытягивания волокна с оптимальными технологическими характеристиками в состав базальтовой шихты добавляли микрокремнезем в количестве 10–30 мас. %. Увеличение количества микрокремнезема выше этого количества приводит к ухудшению полученных опытных образцов базальтовых волокон.

ЖАРОСТОЙКИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СИЛИКАТ-КАЛЬЦИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Д. А. Кайгородов

Научный руководитель – к.т.н., доцент В. А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

г. Томск, пр. Ленина, д. 30, tpu@tpu.ru

На рынке теплоизоляционных материалов для печного оборудования все более популярна силикат-кальцевая теплоизоляция. Она заслужила доверие потребителей за счет жаростойкости, низкой плотности, легкости монтажа и

высокой прочности на изгиб. Выпускает их небольшое количество кампаний: Skamol, SILKA, Thermoisol. В России нет своего производства данного вида материалов, ввиду чего для конечного потребителя это сказывается на их цене.

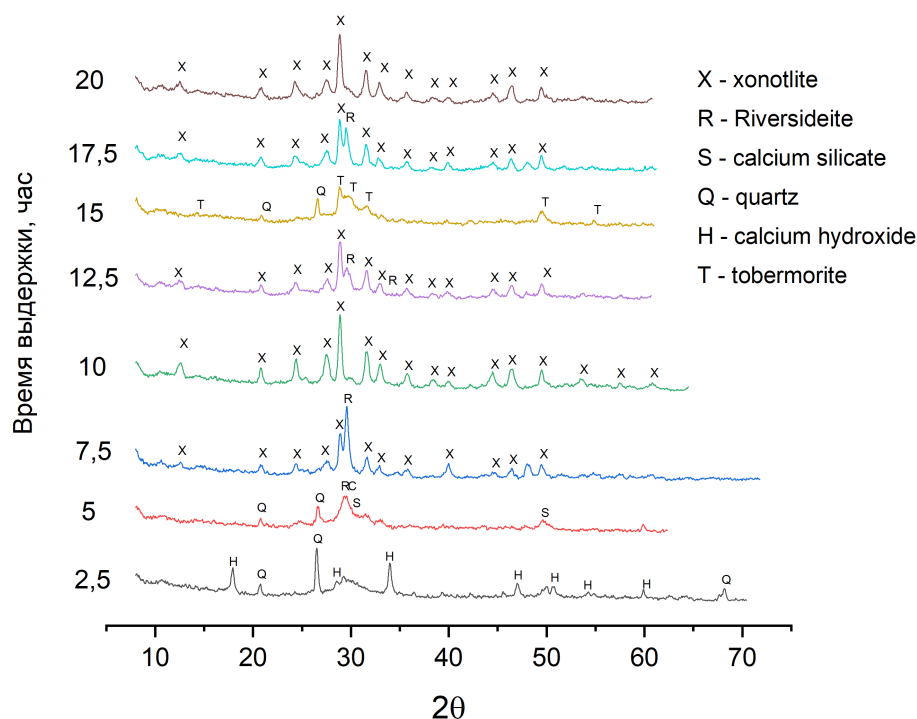


Рис. 1. Результаты РФА образцов различного времени выдержки

Целью данной работы являлось получение аналога данных материалов.

Для изготовления изделия необходимо определиться с синтезом целевого продукта – ксонотлита, выбранного ввиду наиболее выгодных физико-химических и механических параметров. Для анализа кинетики синтеза сырье выбиралось следующей чистоты: известь чда; оксид кремния ч; вода дистиллированная. Остаток оксида кремния на сите 004 после мокрого просеивания составил 16,2 %. Процесс получения изделия заключался в совместном мокром помолу сырьевых компонентов до получения известково-кремнеземистой суспензии, формование которой осуществлялось литьем в формы в виде балок для дальнейшего анализа прочности на изгиб. После формовки, формы помещались в лабораторный автоклав и запаривались 10 часов при 22 атмосферах. Проведен ряд экспериментов со среднегасящейся известью на разные временные промежутки выдержки при 22 атмосферах. Результаты приведены на рисунке 1. Как

видно, при 10 и 20 часах выдержки синтезируется целевой продукт. Наиболее целесообразно использовать меньшее время запаривания – 10 часов. Данные РФА подтвердились термогравиметрическим, дифференциально термическим анализом по потере массы.

Заключение

В результате эксперимента удалось определиться с сырьевым составом для синтеза ксонотлита, являющегося матрицей жаростойкой теплоизоляции. Определившись с реологией сырьевой смеси, удалось получить лабораторные образцы аналога зарубежного материала с плотностью порядка 250 кг/м³ и прочностью на изгиб до 1,1 МПа, теплопроводностью 0,06 Вт/м²·град. При прокаливании на 1100 °С образцы сохраняли форму, видимых деформаций не замечено. В дальнейшей планируется использовать армирующее волокно для получения композиционного материала, матрицу которого будет составлять ксонотлит, получение которого рассматривалось в данной работе.

Список литературы

1. Кафтаева М. В., Рахимбаев Ш. М., Поспелова Е. А. Исследование фазового состава автоклавных ячеистых бетонов / М. В. Кафтаева // *Современные проблемы науки*

и образования – журнал / БГТУ. – Белгород, 2013.

2. Баженов Ю. М. *Технология бетона* / Ю. М. Баженов. – Москва: Изд-во АСВ, 2011. – 528 с.
3. Куколев Г. В. *Химия кремния и физическая химия силикатов* / Г. В. Куколев. – Москва: Издательство «Высшая школа», 1966. – 455 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

М. Р. Каймонов

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Т. В. Сафронова

Факультет Наук о материалах МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, M.R.Kaimonov@yandex.ru

Фосфаты кальция (ФК), такие как гидроксипатит (ГАП) и трикальцийфосфат (ТКФ), широко применяются в современной медицинской практике и доступны в различном виде. Несмотря на широкую известность и биосовместимость, данные материалы ограничены в применении спецификой своих свойств. Расширение границ применения возможно путем дополнения фазового состава кальцийфосфатных материалов остеоиндуктивными фазами. В литературе большое внимание уделено работам, посвященным исследованию композитов состава биостекло (Bioglass 45S5) – фосфат кальция (ГАП или ТКФ). Такие композиты демонстрируют уникальные биоактивные свойства в испытаниях *in vivo*. Однако, существующие подходы получения композитов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ могут быть усовершенствованы путем замены биостекла (Bioglass 45S5) водным раствором силиката натрия.

В данной работы были исследованы свойства композиционных керамических материалов на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция.

Композиционные керамические материалы были получены в результате обжига отвержденных высококонцентрированных суспензий на основе водного раствора силиката натрия (ВРСН) и синтетических ФК (ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и ТКФ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Водный раствор силиката натрия выполнял роль связующего на стадии затворения и формования, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно.

В работе исследована зависимость пластической прочности для высококонцентрированных суспензий как от времени, так и температуры для каждого состава (ВРСН-ГАП и ВРСН-ТКФ). Установлено, что высококонцентрированные суспензии фосфатов кальция в водном растворе силиката натрия могут быть использованы для послойного экструзионного формования.

Проиллюстрирована фазовая эволюция полученных композиционных керамических образцов в диапазоне температур 500–1100 °С для двух составов (ВРСН-ГАП и ВРСН-ТКФ). Установлено, что керамические материалы включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе. Далее была исследована зависимость прочностных характеристик от фазового состава в представленном диапазоне температур. Установлено, что с увеличением температуры прочность на сжатие керамических образцов растет с 7,2 МПа до 31,6 МПа и с 31,1 МПа до 43,5 МПа для составов ВРСН-ГАП и ВРСН-ТКФ соответственно, что связано с процессами фазообразования, которые заканчиваются при 1100 °С. При этом геометрическая плотность для состава ВРСН-ГАП уменьшалась с 1,71 г/см³ до 1,15 г/см³ с увеличением температуры, а для состава ВРСН-ТКФ находилась в диапазоне 1,44–1,46 г/см³.

Таким образом, керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (ГАП, ТКФ), состоит из биосовместимых фаз, демонстрирует высокую прочность на сжатие и перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КАРАКАЛПАКСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ

Б. А. Калбаев¹, Ш. М. Ниязова¹, У. Р. Жанабаев¹
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. М. Эминов²

¹Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

²ТГТУ им. И. Каримова ДУК «Фан ва тараккиёт»
100174. г. Ташкент, ул. Мирзо Голиб, 7а

Результатами ряда исследований установлено, что для улучшения технических характеристик керамических строительных материалов и придания им высоких эксплуатационных свойств, необходимо разработать наиболее эффективные способы интенсификации процесса спекания сырьевых композиций. Поэтому в настоящее время для решения этих задач проводятся комплексные исследования по определению возможности использования горных магматических пород Каракалпакстана, так как показано, что при температурах 1100–1150 °С из этих пород формируется керамический материал, обладающий низким показателем водопоглощения [1, 2].

Исходя из этого в Республике Каракалпакстане проводятся комплексные исследования, посвященные вовлечению в производство строительной керамики отечественных минерально-сырьевых материалов взамен дорогостоящих импортируемых [3].

Целью настоящего исследования является изучение возможности использования базальтовых пород Беркурттауского месторождения Каракалпакстана в качестве отошающих сырьевых компонентов в составе керамических масс.

Рентгенофазовый анализ проб базальта Беркурттауского месторождения показал, что в его составе содержание кварца выше, чем остальные составляющие минералы, такие как поле-

вые шпаты и железосодержащие минералы. На рентгенограмме базальта также наблюдаются присутствие дифракционных отражений, которые соответствующие глинистым минералам альбиту, хлориту, гематиту и плагиоклазу. Следует отметить, что в составе базальта минералов хлорита и гематита имеется малом количестве.

Результаты определения технологических свойств базальта Беркурттауского месторождения показали, что порода является достаточно плотным, прочным и не требуют сушки перед загрузкой в печь (табл. 1).

Результаты химического анализа базальтов Беркурттауского месторождения приведены в таблице 2.

В приведенных данных, из таблиц 2 видно, что по содержанию основных оксидов таких как SiO₂, Al₂O₃, CaO и Fe₂O₃ базальты Беркурттауского месторождения Каракалпакстана удовлетворяют требования ГОСТ 21216-2014 и могут быть использованы в качестве сырьевого компонента для производства керамических материалов строительно-бытового назначения.

Таким образом, по результатам исследований можно констатировать, что базальты Каракалпакстана по своему химико-минералогическому составу соответствуют стандартным требованиям для производства керамических материалов строительного назначения в качестве отошителя для керамической массы.

Таблица 1. Технологические свойства Беркурттауского базальта

Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа	Температура плавления, Т °С	
				начало	конец
2,71	2500	1,38	220	1093	1180

Таблица 2. Химический состав Беркурттауского базальта

Содержание оксидов, мас. %									П.П.П.
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	
61,60	13,97	4,30	0,89	1,25	5,70	1,00	0,85	7,35	3,09

Список литературы

1. Ниязова Ш. М. Дифференциально-термическое исследование Карахтайского андезибазальта для производства базальтового волокна. Труды ИОНХ. «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефте химической отраслей и производства строительных материалов», 2022. – С. 648–649.
2. Ш. М. Ниязова, З. Р. Кадырова. Исследование габбро Акчинского месторождения для получения минерального волокна. Материалы международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – залог прогресса и процветания», 2022. – С. 215–217.
3. Эминов А. М., Калбаев Б. А., Нажимов Ж. Б. Каолины каракалпакистана-перспективное сырье для производства керамики Республиканская научно-техническая конференция Ташкент, 2022. – С. 47–49.

ЭНЕРГОЕМКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОЗАИЧНЫХ СТЕКОЛ

Н. С. Катаева, Ю. Е. Новикова, И. Д. Захаров, Е. С. Иванова, Д. Д. Шонохова, М. Ю. Углинских
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, nata.kataeva.1315@gmail.com

Использование вторичного сырья в производстве строительных и, в том числе, отделочных материалов, по-прежнему остается актуальным. Возможность получить существенный экономический и экологический эффект привлекает производителей [1, 2]. Стекло – уникальный материал, отличающийся от других высокими физико-химическими свойствами, в первую очередь, прочностью и химической устойчивостью, блеском и богатством красок при использовании пигментов. Мы предлагаем довольно простую и недорогую технологию создания декоративных панно для облицовки зданий как с внутренней стороны, так и снаружи.

В данной работе используется бой листового бесцветного стекла, подходящего не только для изготовления отделочной стеклоплитки, но и высокохудожественного материала – мозаики, с созданием из нее полотен с разнообразным цветным рисунком. Современные микрорайоны в этом случае приобретут «свое лицо»! Химический состав стекла приведен в таблице 1.

Для создания мозаичных стекол необходимо измельчить листовое стекло (отходы производства стеклопакетов на основе качественного оконного термополированного стекла), смешать

в определенной пропорции с красящим пигментом, подвергнуть прессованию в форме, нагреву с последующей выдержкой при высоких температурах и отжигу в камерной печи, стремясь получить наименее энергозатратный режим. Технологическая схема представлена на рис. 1.

Отожженные заготовки раскалывали на специальном устройстве на кусочки нужных размеров.

Один из самых важных моментов в подготовке образцов заключался в выборе необходимой фракции: размер зерен изменяли от 0,1 до 0,5 мм. Оптимальным оказался размер 0,15–0,20 мм. В ходе работы необходимо было получить цельные монолитные образцы достаточной прочности, однородности структуры, с глянцевой ровной поверхностью, определенного оттенка, с «правильным», не раковистым сколом (рис. 2). Полученные результаты анализировали, измеряя свойства полученных стекол (механическую прочность, химическую устойчивость, термическое расширение), использовали также методы РФА и ДТА.

Рентгенофазовый анализ образцов показал сохранение стеклообразного состояния с небольшим количеством кристаллических фаз, вы-

Таблица 1. Химический состав листового стекла, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃
72	1,7	8,0	4,0	14,0	0,3



Рис. 1. Технологическая схема производства мозаичного стекла



Рис. 2. Образцы полученных мозаичных стекол

званных, в основном, кристобалитом и присутствием пигментов, распределенных равномерно в стекле, сшивая каркас, увеличивая прочность структуры. Мозаичные стекла имеют повышен-

ную механическую прочность на удар, высокую водоустойчивость и меньший ТКЛР в сравнении с листовым стеклом.

Список источников

1. Мелконян Р. Г., Власова С. Г. *Экологические и экономические проблемы использования стеклобоя в производстве стекла. Уч. пособие.* – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 100 с.
2. Минько Н. И., Калатози В. В. *Использование стеклобоя в технологии материалов строительного назначения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* – Белгород, 2018. – № 1. – С. 82–87.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ NiO-ZnO-SiO_2

У. А. Кодирова, С. С. Таиров, Ф. Г. Хомидов

Научный руководитель – д.х.н., профессор З. Р. Кадырова

Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

Известно [1], что керамические пигменты применяют для поверхностного и объёмного окрашивания фарфоровых, фаянсовых и майоликовых изделий, изразцов архитектурно-строительной керамики и ряда других. В данное время большой интерес вызывает исследование в области синтеза и получения керамических пигментов различными оттенками. Следует отметить, что в настоящее время в Узбекистане отсутствует отечественное производство керамических пигментов заданными свойствами.

В связи с этим, синтез керамических пигментов с различными цветовыми оттенками на основе природных сырьевых материалов является актуальной задачей в области производства силикатных материалов.

В данной работе приведены результаты исследования по синтезу керамических пигментов на основе твердых растворов в тройной оксидной системе NiO-ZnO-SiO_2 . Для этой цели в качестве исходных материалов использовали химические реактивы, в частности оксиды никеля и цинка. В виде оксида кремния в состав смеси вводили природный кварцевый песок Джеройского месторождения Узбекистана, в котором содержание кремнезема составляет в пределах 97,50–98,8 мас. % и он также является значительно доступным и дешевым сырьевым ресурсом. Замена оксида кремния на природный естественный измельченный материал – кварцевый песок является перспективным с экономической точки зрения. Так как, использование его снижает производственные затраты, понижает темпе-

Таблица 1. Химический состав образцов синтезированных пигментов

Составы синтезированных пигментов	Компонентные составы пигментов, мас. %			Цветовые характеристики
	ZnO	NiO	SiO ₂	
$\text{Zn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_{1,0}\text{O}_4$	22,75	49,02	27,9	бирюзовый
$\text{Zn}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Si}_{1,0}\text{O}_4$	37,67	34,43	27,82	ярко-зеленый
$\text{Ni}_{2,0}\text{Si}_{1,0}\text{O}_4$	—	71,42	28,56	зеленый

ратуру, при которой синтезируются пигменты, и позволяет получать недорогие и стабильные пигменты на основе легкодоступного сырья. [2].

При этом следует отметить, что оксидные составы керамических пигментов виллемитовой структуре рассчитывали с учетом стехиометрии в системе $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. В связи с этим, были выбраны следующие составы пигментов в системе $\text{NiO}_x\text{--ZnO}_{(2-x)}\text{--SiO}_2$, где x значение количества оксида никеля, которым заменяли часть оксида цинка. Количество вводимого оксида никеля варьировалось в пределах $x=0,50$; 1,00 и 2,00. При синтезе пигментов минерализующий агент H_3BO_3 использовал в количестве 0,01 г для снижения температуры. Химический состав синтезированных пигментов приведен в таблице. Синтез пигментов проводили методом твердофазной реакции при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживая изотермически в течение 1 часа при максимальной температуре прокаливания.

Для изучения цветовых характеристик образцов пигментов были сняты спектры отражения на спектрофотометре марки UV-2700, результаты которых показывают частичную за-

мену ZnO на NiO в структуре виллемита, приводят к образованию пигментов ярко-зеленых тонов. При замене ионы Zn^{2+} на ионы Ni^{2+} в количестве 0,5 моля образуется пигмент бирюзового цвета (550,0 нм). С повышением степени замещения этих ионов цвет меняется в сторону зеленых оттенков (505,0 нм). Наиболее яркий и насыщенный зеленый цвет в образцах появляется при равной замене Zn^{2+} на Ni^{2+} в составе синтезированного твердого раствора $\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Si}_{1,0}\text{O}_4$ (517,0 нм).

Таким образом, синтезированы керамические пигменты от бирюзового до ярко-зеленого цвета на основе твердых растворов в системе NiO--ZnO--SiO_2 путем замещения оксида цинка красящим оксидом никеля, а реактивного оксида кремния на кварцевый песок Джеройского месторождения. Установлено, что замена одного моля оксида цинка на оксид никеля в кристаллической структуре твердого раствора способствует образованию ярко-зеленого пигмента. Было подтверждено, что синтезированные пигменты можно использовать в производстве фарфоровых изделий при получении надглазурных и подглазурных красок.

Список литературы

1. Неволин В. М. Керамические пигменты на основе системы $\text{RO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с использованием природных минералов и техногенных отходов. Автореферат. – Томск, 2004. – С. 3–5.
2. Масленникова Г. Н., Пищ И. В., Керамические пигменты. – Москва, 2009. – С. 60–64.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. С. Козий, Д. А. Быстрицкая

Научный руководитель – д.т.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера Т. А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tak@tpu.ru

Порообразователи растительного происхождения традиционно применялись в производстве изделий на основе глинистого сырья. Как правило, это полностью выгорающие отходы сельхозпродукции (семена различных культур, мука кукурузная, крахмал картофельный или кукурузный, и т. п. [1]). Чаще всего это древесные отходы – опилки разной формы и состава, полностью выгорающие при спекании и позволяющие получать пористые теплоизоляционные изделия. Изготовление пористых проницаемых керамических изделий требует применения порообразователей определенной формы (удлиненной, иглообразной или эллиптической), выгорание которых сопровождается образованием канальной сквозной пористости. Форма частиц отходов деревообработки не всегда соответствует этим требованиям и, как было выяснено ранее, упругость частиц дерева не подходит для изготовления тонких бездефектных фильтрующих элементов.

В рамках данной работы проводилось исследование возможности применения для получе-

ния пористой керамики шелухи риса и её золы. Шелуха риса, запасы которой составляют многие тонны, является перспективным компонентом керамических масс, т.к. легко смешивается, равномерно распределяется в глинистом сырье и при обжиге, оставляя поры такой же формы. Своеобразная форма чешуек шелухи показана на микрофото (рис. 1).

Частицы золы, как видно на фото справа, наследуют морфологию частиц шелухи. В работе использована черная зола, полученная пиролизическим способом при ограничении доступа кислорода. Такая зола содержит более 60 мас. % углерода. Проведенный рентгенофазовый анализ черной золы свидетельствует о графитоподобной структуре материала (рис. 2). Для формования заготовок в данном исследовании применялся метод полусухого прессования.

Анализ обжиговых свойств показывает, что введение рисовой шелухи и черной золы в массовом количестве до 20 % позволяет получить достаточно прочные и пористые материалы (30–40 %).

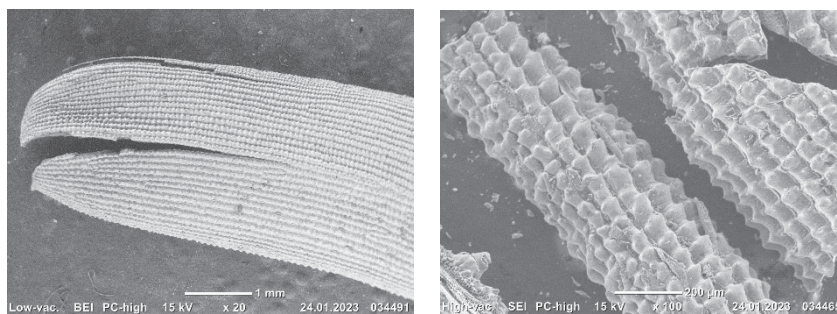


Рис. 1. Внешний вид частиц рисовой шелухи и её золы

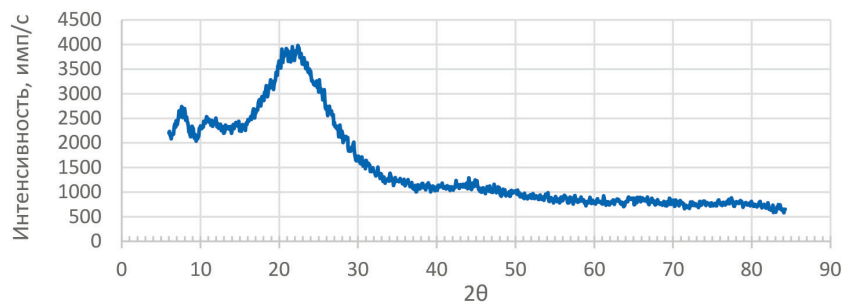


Рис. 2. Рентгенограмма черной золы рисовой шелухи

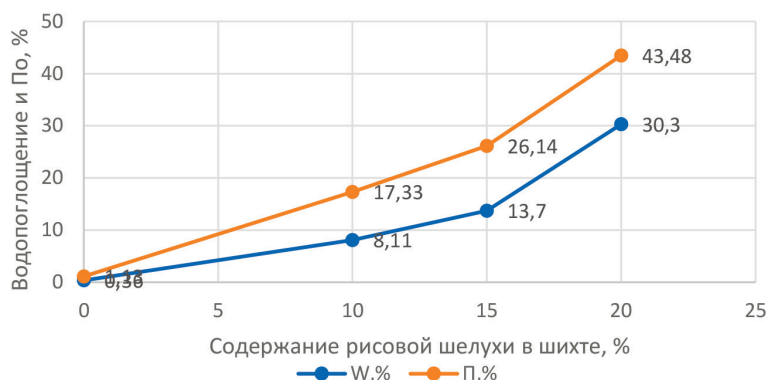


Рис. 3. Водопоглощение и открытая пористость керамического материала на основе каолина в зависимости от количества порообразователя в шихте, $T_{обж} = 1300^\circ\text{C}$

Список литературы

1. Ayala-Landeros J. G. [et al.] // *Science of Sintering*, 2016. – Vol. 48. – P. 29–39.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА ТЫРСА

Ю. С. Кокорина, Ю. В. Хомякова, У. В. Максимова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ysk14@tpu.ru, yvh6@tpu.ru, uvmt1@tpu.ru

Тырса – природный материал, который является разновидностью известняка. Он выступает как побочный продукт при добыче камня в карьерах.

Тырса обладает высокой инертностью и хорошими шумоизоляционными характеристиками, имеет низкую теплопроводность, благодаря чему широко используется в строительстве [1]. В основном при производстве бетонных смесей, штукатурок и затирок, тротуарной и цокольной плитки, строительных кирпичей, бордюрного камня, для производства стеновых камней из горных пород [2, 3]. В сельском хозяйстве – в качестве добавки в корма для птиц и животных.

Исследуемый материал может быть заменой карьерного чистого песка. Песок и тырса имеют практически идентичные физико-механические характеристики, однако стоимость тырсы на 17 % ниже стоимости песка.

Данная работа посвящена исследованию образца материала тырса и определению его основных физико-механических характеристик.

Важной характеристикой исследуемого сырья является гранулометрический состав – относительное содержание в породе частиц различных размеров независимо от их химического или минералогического состава.

Гранулометрический состав песков определяет несущую способность грунтов. Чем крупнее состав фракций песчаных грунтов, тем больше его несущая способность.

В работе гранулометрический состав образца материала тырса определяли методом ситового анализа. По результатам эксперимента построили гистограмму распределения содержания фракций по размеру частиц (рисунок 1). Определили физико-механические характеристики исследуемого материала. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образца исследуемого материала тырса

Характеристика	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Истинная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Влажность, %
Полученное значение	1564,7	1628	3679	1,92

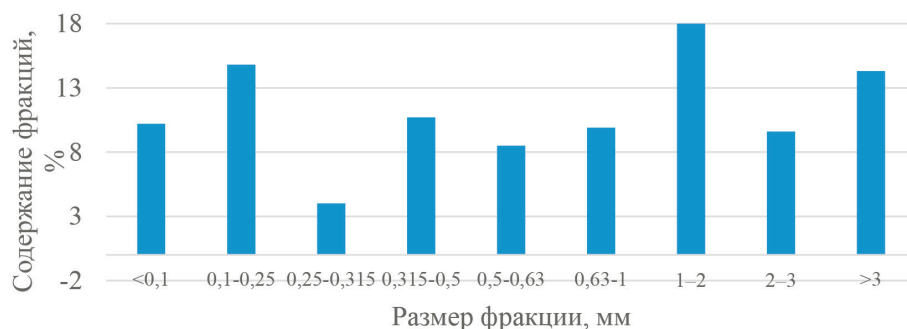


Рис. 1. Содержание фракций по размеру частиц

Как видно из гистограммы, в наибольшем количестве материал содержится фракция 1–2 мм (18 %); затем 0,1–0,25 мм (15 %) и более 3-х мм (14 %).

Исходя из полученных результатов, материал тырса полидисперсный. Может быть исполь-

зован в строительстве, производстве отделочных и облицовочных материалов, так как обладает хорошей несущей способностью и является экономически выгодным.

Список литературы

1. Тырса. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://stroikadialog.ru/articles/otdelka/tyrsa-v-stroitelstve> (дата обращения: 01.12.2022).
2. Что такое Тырса, где и как в строительстве и ремонте используется. [Электронный ресурс] // Режим доступа: [https://dzen.ru/media/samostroy/chto-takoe-tyrsa-gde-](https://dzen.ru/media/samostroy/chto-takoe-tyrsa-gde-i-kak-v-stroitelstve-i-remonte-ispolzuetsia-5c487a3d8abb3600af9d3a46)
3. ГОСТ 4001–2013. Камни стеновые из горных пород. – Взамен ГОСТ 4001-84; введ. 01.01.2015. – М.: Изд-во стандартов, 2019. – 11 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ НА УСЛОВИЯ СМАЧИВАНИЯ СТЕКОЛЬНЫМИ РАСПЛАВАМИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Д. В. Комаров, А. А. Дитц

Научный руководитель – к.т.н. А. А. Дитц

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dvk66@tpu.ru

Одним из этапов в производстве полупроводников является этап нанесения защитного покрытия на р-п переход, которое обеспечивает его защиту от действий внешних вредных факторов. Покрытие может иметь различную природу: органические лаки, осаждение оксидной (нитридной) пленки из газовой фазы, неорганические стекла. Наиболее перспективными являются покрытия из неорганических стекол.

На сегодняшний день на рынке России, к сожалению, отсутствуют отечественные решения. Поэтому важно в рамках политики импортозамещения разработать собственные аналоги зарубежных стёкол для обеспечения технологической независимости.

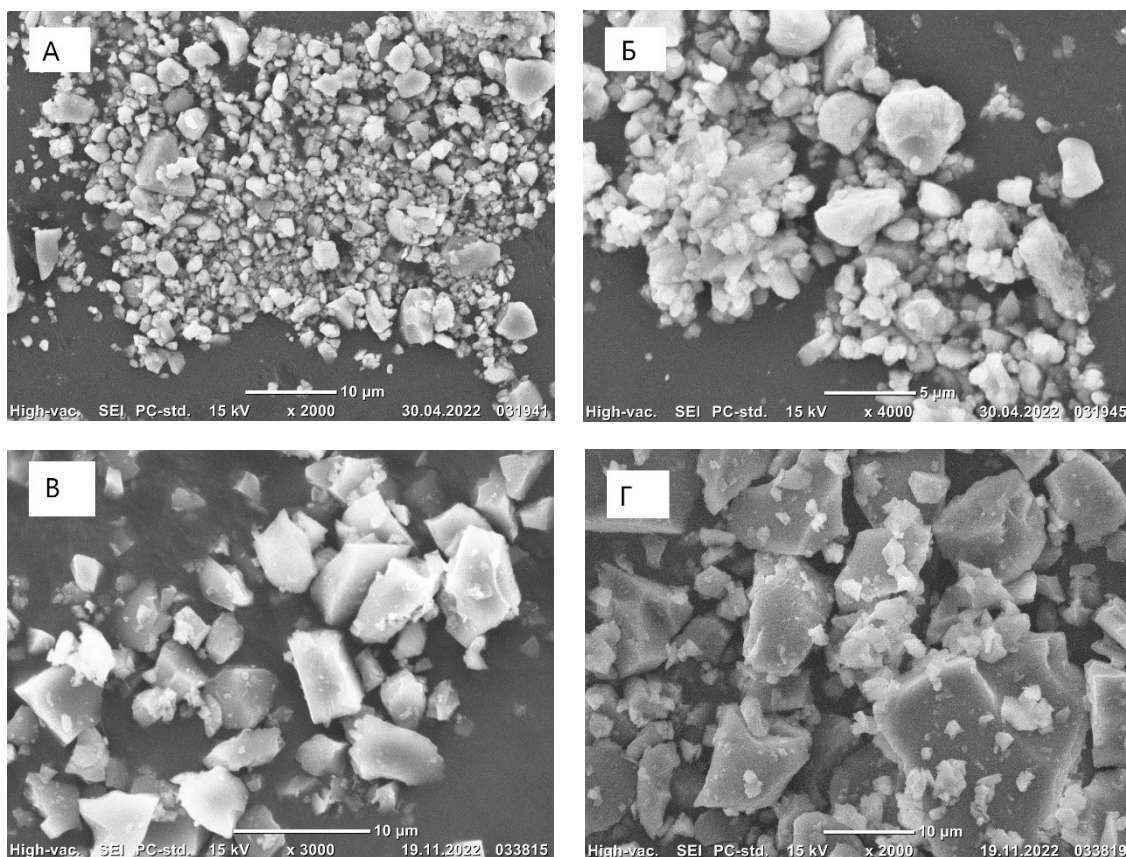
В работе предложен состав в системе $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$ (G1) который отвечает основным требованиям, предъявляемым к покрытию. В качестве образца сравнения использовали стекло зарубежного производства (Schott, марка К6). Перед проведением испытаний был проведён анализ стекол. Определялись: истинная плотность пикнометрическим методом, площадь удельной поверхности частиц определялась на приборе ПСХ-2 [1], рассчитывали средний диаметр частиц [2], определяли морфологию частиц – методом РЭМ, химическая стойкость (гидролитический класс) методом порошка, химический состав – рентгеновским методом. Мето-

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых стёкол

Шифр стекла	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г/см}^3$	$d_{\text{ср}}, \text{ мкм}$	$S, \text{ см}^2/\text{г}$	Гидролитический класс
K6	$3,20 \pm 3,30$	3,78	4849,00	I
G1	$2,42 \pm 2,70$	2,86	8274,32	II

Таблица 2. Химический состав стёкол, % мас

Шифр стекла	SiO_2	PbO	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O	MoO_3	As_2O_3	MgO	Сумма
K6	42,54	40,44	16,35	—	—	—	0,30	0,22	0,15	100,00
G1	74,80	—	1,40	18,00	4,20	1,60	—	—	—	100,00

**Рис. 1.** Микрофотографии стеклянных порошков а, б) – порошка марки К-6, в, г) – порошка марки G1

дика определения угла смачивания и описание установки изложены в [3].

Полученные в результате анализа физико-химические параметры стёкол приведены в таблице 1.

Согласно данным рентгенофазового анализа, оба образца хорошо проварились, на дифрактограмме отсутствуют рефлексы кристаллических фаз.

В таблице 2 представлен химический состав стекла, определенный методом РФСА на установке X-Supreme 8000. Составы стекла получены в разных стеклообразующих системах. Пред-

ложенный в работе состав выгодно отличается, поскольку не содержит оксида свинца, который является токсичным материалом.

На рисунке 1 представлены микроснимки стеклянных порошков образцов после помола. Согласно данным РЭМ, частица стекла марки К-6 имеют более округлую (окатанную) форму.

Выводы: в ходе работы был предложен состав стекла в системе $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$. Определены основные свойства стекол. Стекло предложенного состава G1 по многим характеристикам не уступает зарубежным стеклам.

Список литературы

1. Вакалова Т. В. *Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.* – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 176 с.
2. Грег С. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* – М.: Мир, 1984. – 306 с.
3. Тарновский Р. В., Дитц А. А. // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении*, 2016. – С. 332.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ

К. А. Конкина, Е. В. Маслова

Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории А. А. Анашкина

Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина
249031, Калужская область, г. Обнинск, Киевское ш., д.15, info@technologiya.ru

Перспективным материалом в получении радиопрозрачных и термостойких изделий является кварцевая керамика, которая характеризуется высокой термической стойкостью и стабильными диэлектрическими свойствами в широком интервале температур. Классическим способом получения изделий из кварцевой керамики является метод шликерного литья в пористые формы из гипса [1]. Однако данный метод для производства толстостенных заготовок имеет свои недостатки: длительность процесса формования, не равномерное распределение физико-механических свойств материала по объёму заготовки [2].

Одним из способов решения данных проблем является изменение технологии получения заготовок – поиск альтернативы традиционному шликерному литью.

В настоящей работе была исследована возможность формования с помощью электрофореза толстостенных изделий из шликера на основе кварцевого стекла.

Выбор был остановлен на электрофоретическом формовании по ряду причин: небольшая длительность формования; равномерность распределения основных свойств: кажущаяся плотность и открытая пористость; недорогостоящая оснастка; нетрудоемкий процесс формования.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. На полученной заготовке толщиной 70 мм и высотой 50 мм (межэлектродное расстояние) были определены основные свойства, представленные в табл. 1 в сравнении с традиционным шликерным литьем.

Свойства заготовки, полученные электрофоретическим формованием, сравнимы с образца-

ми шликерного литья. Длительность формования удалось сократить почти в 21 раз. Значение плотности фрагментов заготовки ($1,96\text{--}1,99\text{ г/см}^3$) свидетельствует о высоком уровне равномерности свойств материала заготовки.

Результаты данной работы указывают на правильный выбор направления исследования для формования толстостенных заготовок и перспективу дальнейших исследований, которые будут направлены на подбор оптимальных параметров формования для разработки технологии изготовления толстостенных заготовок из кварцевой керамики с применением электрофоретического формования.

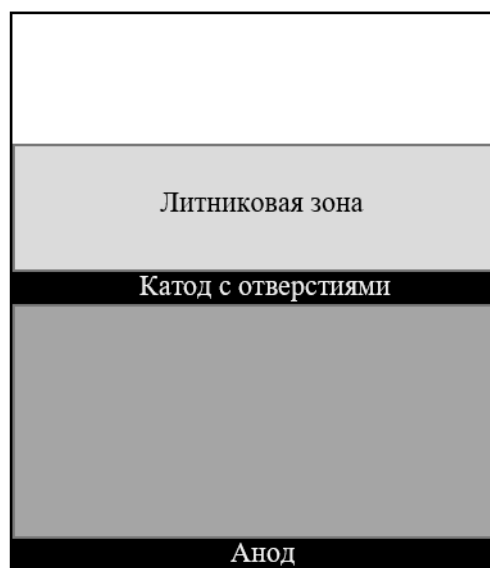


Рис. 1. Схема установки для электрофоретического формования

Таблица 1. Свойства образцов при двух разных видах формования

Наименование параметра	Способ формования	
	Шликерное литьё	Электрофоретическое формование
Длительность формования t , ч	12-14	0,67
Кажущаяся плотность сырца $\rho_{\text{с}}$, г/см ³	1,91	1,91
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{об.}}$, г/см ³	1,96	1,96
Открытая пористость P , %	11,2	10,6
Водопоглощение W , %	5,7	4,9

Список литературы

1. Пивинский Ю. Е., Суздальцев Е. И. *Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы: Справочное издание. Под редакцией Пивинского Ю. Е.* – М.: «Теплоэнергетик», 2008. – 672 с.
2. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В. *Исследование возможности формирования изделий из шликеров литийалюмосиликатного стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры и техническая керамика, 2003. – № 2. – С. 20–25.*

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ p-ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Н. А. Коробейников^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Н. Усольцев¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирская область, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, korobeynikov@niic.nsc.ru

В последнее время химия галогенидных соединений постпереходных металлов привлекает всё больший интерес, как с точки зрения удивительного разнообразия структур [1], так и за счет перспектив применения некоторых комплексов в качестве функциональных материалов. Ключевые исследования в данной области посвящены изучению фотовольтаических материалов на основе иодида свинца-метиламмония (MAPbI_3), и КПД современных экспериментальных устройств превышает 25 %. Тем не менее, проблема нестабильности соединений и высокой токсичности свинца заставляет ученых искать другие подходы к синтезу фотовольтаических материалов.

Полигалогенметаллаты постпереходных элементов являются одной из возможных замен соединений свинца за счет получения новых структурных типов и низкого значения ширины

запрещенной зоны [2, 3]. Ключевой особенностью данного класса соединений является наличие полигалогенидных фрагментов различного

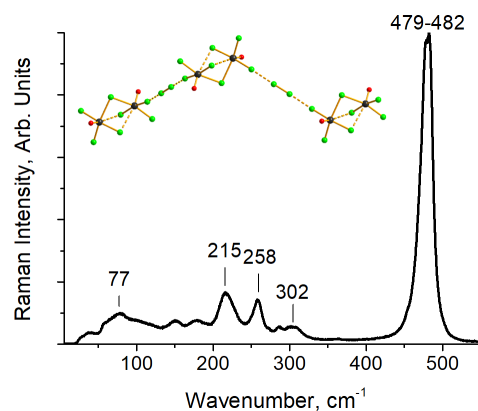


Рис. 1. Структура анионной части полихлорида селена и его спектр комбинационного рассеяния с характерной для данных соединений полосой колебания фрагмента $\{\text{Cl}_2\}$

строения, нековалентными контактами соединений с галогенидными металлокомплексами.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света – достаточно удобный способ качественной характеристики полигалогенметаллатов. Полученные спектры данных соединений предоставляют возможность с высокой уверенностью определить наличие и строение полигалогенидного фрагмента. Целью данной работы является изучение особенностей нековалентных взаимодействий в серии полигалогенидных со-

единений различного строения при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. В дополнение к проведенной работе были проведены расчеты приблизительной энергии нековалентных контактов методами квантовой химии. Обсуждается взаимосвязь этих данных с изменениями в спектрах комбинационного рассеяния полигалогенметаллатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10040).

Список литературы

1. Adonin S. A., Sokolov M. N., Fedin V. P. // *Coord. Chem. Rev.*, 2016. – Vol. 312. – P. 1.
2. Adonin S. A., Sokolov M. N., Fedin V. P. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. – Vol. 367. – P. 1.
3. Novikov A. V. et al. // *J. Mater. Chem. A.*, 2020. – Vol. 8. – № 42. – P. 21988.

ВЛИЯНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А. О. Куваева, Д. А. Жеребцов

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Авдин

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
454080, Челябинск, пр. Ленина, д. 76, 302/1а, Kuvaeva_chem@mail.ru

Спустя некоторое время после возникновения микроволн в быту, начиная с 80-х годов, интенсивно стал развиваться микроволновый синтез различных материалов, включая синтез наночастиц и наноматериалов [1]. С тех пор известны многочисленные преимущества микроволнового нагрева: равномерный температурно-временной режим с быстрым повышением температуры, возможность управления стехиометрией, химическим и фазовым составом наночастиц, а также снижение риска загрязнения наночастиц реакцией с нагревательными элементами и реакционными стенками и точный контроль времени реакции могут быть реализованы в промышленном масштабе [2].

На сегодняшний день, совместно с микроволновым излучением разработано множество оксидных наночастиц с малым гранулометрическим составом и высокой степенью кристалличности, но недостаточное понимание механизма действия СВЧ-излучения на процесс синтеза и его результат затрудняет применение метода.

Выбор оксигидроксида циркония обусловлен высокой популярностью в качестве элемента в производстве твёрдых электролитов с

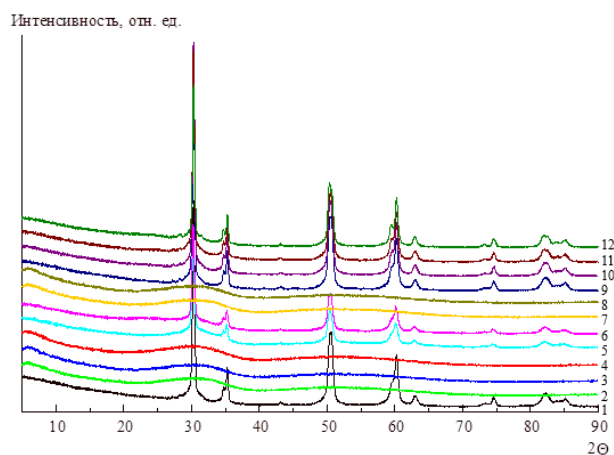


Рис. 1. Дифрактограммы оксигидроксида циркония с разными условиями синтеза: 1, 5, 9 – облученных видимым светом; 2, 6, 10 – облученных СВЧ, программой хаотической поляризации электромагнитных волн; 3, 7, 11 – облученных СВЧ, программой линейной поляризации электромагнитных волн; 4, 8, 12 – облученных СВЧ, программой моночастоты без модуляции. Образцы 2, 3, 4, 7 аморфны, 1, 5, 6, 8 прокалены при температуре 400 °С, 9, 10, 11, 12 прокалены при температуре 520 °С

Таблица 1.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
FWHM	9,29	9,38	9,11	9,33	0,41	0,364	0,388	0,375	0,3391	0,3208	0,3203	0,3213
(deg)	(16)	(8)	(10)	(14)	(8)	(2)	(3)	(4)	(15)	(8)	(17)	(10)

долговременной химической устойчивостью и высокой термической стабильностью. В данной работе оксигидроксид циркония был синтезирован золь-гель методом, который позволяет получать однородные продукты с заданной пористой структурой в простых, одностадийных условиях протекания реакции. Длительность введения водного раствора аммиака составляет 1 ч, СВЧ в диапазоне частот 4,0–4,3 ГГц с максимальной интенсивностью – не превышающей 100 мкВт/см².

Рентгенофазовый анализ (РФА) провели при помощи порошкового рентгеновского диф-

рактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K α (1,541874 Е) в диапазоне 2 θ 5–90° с дискретностью 0,02°; скорость сканирования – 5 °/мин. На рис. 1 представлены дифрактограммы полученных образцов.

В табл. 1 представлена полуширина для каждого образца в соответствии с номером из рис. 1. У образцов облученных СВЧ излучением, значение полуширины и коридор погрешностей меньше, что характерно для более упорядоченных и кристаллизованных структур. Во всех образцах наблюдается высокий процент содержания тетрагональной модификации ~ 98 %.

Список литературы

1. Леонелли К. Неорганические синтезы с помощью микроволнового нагрева // *Inorganics*, 2015. – № 3. – С. 388–391.
2. Лойковский В. Высокоэнергетические низкотемпературные технологии синтеза наночастиц: микроволны и высокое давление // *Inorganics*, 2014. – № 2. – С. 606–619.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕСТНОГО ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ В СТЕКОЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А. А. Кунгурова, Р. Ф. Хазиахметова, М. Ю. Углинских
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, anastasi-cat@mail.ru

В настоящее время, учитывая растущие запросы к качеству листового стекла и усложняющееся обеспечение заводов высококачественными сырьевыми материалами, проблематичнее становится выпуск российских конкурентноспособных стеклянных изделий. Использование в стекольном производстве материалов уральского региона позволит уменьшить издержки на перевозку материалов и, следовательно, понизить себестоимость сырья для предприятий Среднего Урала.

Для изготовления бесцветного полированного листового стекла флоат-способом, в т.ч. сверхпрозрачного, для применения в строительстве в качестве остекления используют шихту, содержащую песок кварцевый с высоким содержа-

нием основного продукта, известняк, доломит, полевой шпат, соду и сульфат натрия [1].

Для сравнения пригодности составов стекольных шихт для синтеза стекол в лабораторных условиях были использованы кварцсодержащие сырьевые материалы, химический состав которых представлен в таблице 1:

- песок кварцевый, обогащенный высшего сорта, марки ВС-030-В (ООО «Ташлинский ГОК», Ульяновская область), самый востребованный на территории России;
- кварц месторождения «Гора Хрустальная» после магнитной сепарации (Свердловская область).

Кварц месторождения «Гора Хрустальная» селективной выборки по химическому составу так же соответствует требованиям ГОСТ 22551–

Таблица 1. Химический состав кварцсодержащих сырьевых материалов, мас. %

№	Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Пр.
1	Песок кварцевый Ташлинский	99,75	0,10	0,025	0,043	0,023	–	0,037	0,006	–
2	Кварц Гора Хрустальная	99,30	0,22	0,021	0,018	0,024	0,005	0,20	0,002	0,21

2019 [2], как и лучшие пески России, и может быть использован в производстве стекла при условии измельчения и помола. Горный хрусталь фракции 0,2–0,5 мм производится сегодня в промышленных объемах для производства термостойких тапонажных цементов, фильтрации воды, литейного производства, пескоструйных работ. По стоимости этот материал уступает песку Ташлинского месторождения, в стеклоделии не используется.

Обогащенный магнитной сепарацией от аппаратурного железа после измельчения кварц, по нашим предположениям, может быть использован в стеклоделии для производства не только листового, но и оптического стекла, а также содовой посуды.

Синтезированные образцы получились однородными, прозрачными, не имели цветного оттенка; были исследованы с помощью дилатометрии, ДСК, РФА, а также на химическую

и термическую устойчивость – на соответствие требованиям к листовому стеклу [3].

На спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в диапазоне длин волн 400–700 нм измерено светопропускание образцов, обработанных помощью шлифовки и полировки до толщины 4 мм.

Исследовательская работа показала, что образцы на основе горного хрусталя не уступают показателям стеклу, синтезированному на основе кварцевого песка Ташлинского месторождения, при этом светопропускание для него составило 91,25 % при 550 нм, а для стекла на основе ташлинского песка – 90,45 %. Синтез стекол при этом не предполагал использование обесцвечивателей [4] с целью изменения окислительно-восстановительного баланса в стекломассе. В результате дополнительного эксперимента – минимальной добавки в шихту с горным хрусталем калиевой селитры и оксида церия – получено еще более качественное сверхпрозрачное стекло.

Список источников

1. Власова С. Г., Лазуткина О. Р. Сырьевые материалы для стекольной и эмалировочной промышленности. – М.: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 55 с.
2. ГОСТ 22551–2019. Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Введ. 01.02.2020. – М.: Изд-во стандартов, 2020. – 11 с.
3. ГОСТ 111–2014 Стекло листовое бесцветное. Введ. 01.04.2016. – М.: Изд-во стандартов, 2016. – 12 с.
4. Альбаева И. И., Власова С. Г. // Стекло и керамика, 2016. – № 10. – С. 10–14.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ БЕЗВОДНЫХ ОКСИДОВ

А. А. Курникова, О. Ф. Ржаницына, Е. С. Севергина
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Р. Н. Румянцев

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, 326813@bk.ru

Метанол – один из основных продуктов многотоннажной химии, широко используемый для получения множества ценных химических веществ: формальдегида, сложных эфиров, аминов, красителей, уксусной кислоты и т. д. Миро-

вое производство метанола превышает 30 млн. тонн в год, и спрос на него постоянно растет, что связано с его использованием в новых областях, например, для получения высокооктановых бен-

Таблица 1. Изменение величины удельной поверхности в зависимости от времени активации и соотношения исходных компонентов

Время МХС, мин	Массовое соотношение компонентов и величина удельной поверхности (м ² /г)					
	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ :H ₂ C ₂ O ₄ •2H ₂ O			CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ :(NH ₄) ₂ CO ₃		
	1:1	1:0,5	1:0,25	1:1	1:0,5	1:0,25
0	36,7 ± 0,1	37,5 ± 0,1	26,6 ± 0,1	30,3 ± 1,0	30,5 ± 0,1	37,6 ± 0,1
15	72,2 ± 0,4	60,0 ± 0,2	38,9 ± 0,1	39,9 ± 0,1	39,3 ± 0,2	38,5 ± 0,2
30	65,3 ± 0,2	54,5 ± 0,1	31,1 ± 0,0	38,6 ± 0,2	38,4 ± 0,2	35,2 ± 0,2
45	58,6 ± 0,2	51,3 ± 0,2	36,1 ± 0,2	39,9 ± 0,2	39,7 ± 0,2	41,5 ± 0,2
60	74,0 ± 0,6	66,4 ± 0,4	50,3 ± 0,2	42,9 ± 0,2	44,3 ± 0,2	34,9 ± 0,2

зинов, топлива для электростанций, как сырья для синтеза белка и т. д. [1].

Современными катализаторами синтеза метанола являются оксидные медь-цинк-алюминиевые системы. Они могут быть приготовлены различными способами, однако всё больший интерес ученых привлекает метод механохимического синтеза (МХС). Важными достоинствами этого способа являются его экологичность и простота, а также возможность сокращения количества отходов, стоков загрязнённых вод и уменьшения времени, необходимого для приготовления катализаторов.

Целью работы является получение композиций CuO/ZnO/Al₂O₃, которые могут использоваться при производстве катализаторов для крупнотоннажных процессов синтеза метанола и конверсии монооксида углерода водяным паром в производствах аммиака.

Синтез катализаторов проводили при совместной механохимической обработке смеси оксидов меди, цинка и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении исходя из следующего состава катализатора: содержание CuO – 57 %, ZnO – 25 %, Al₂O₃ – 18 %. Активации подвергались: смесь оксидов; смесь оксидов со щавелевой кислотой массовым соотношением 1:1, 1:0,5, 1:0,25; смесь оксидов с карбонатом аммония массовым соотношением 1:1, 1:0,5, 1:0,25. Механическая обработка проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия).

Образцы исследовались различными физико-химическими методами анализа, такими как: рентгенофазовый анализ, термогравитери-

ческий анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, метод БЭТ и сканирующая электронная микроскопия.

В результате работы установлено, что при совместной механической активации смеси оксидов оптимальное время измельчения составляет 15 минут. При данных условиях величина удельной поверхности составляет 10,7 ± 0,1 м²/г, дальнейшее увеличение времени обработки приводит к снижению данного параметра.

Для обеспечения более полного взаимодействия между оксидами меди и цинка, а также для получения катализаторов с более развитой удельной поверхностью в работе предлагается проводить механохимическую активацию смеси оксидов в присутствии гидратированной щавелевой кислоты и карбоната аммония. Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением соотношения оксидной фазы к щавелевой кислоте наблюдается рост величины удельной поверхности. С изменением времени активации удельная поверхность изменяется волнообразно. Следует обратить внимание и на тот факт, что при использовании карбоната аммония изменение соотношения исходных компонентов практически не приводит к изменению величины удельной поверхности, большее влияние оказывает продолжительность обработки (табл. 1).

В докладе также будут обобщены данные по процессам, протекающим на стадии МХС и дальнейшей термической обработки и показаны оптимальные условия получения катализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

Список литературы

1. Бочкарев В. В., Волгина Т. Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа //

Катализаторы и каталитические процессы, 2011. – № 9. – С. 18–23.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЛАВА NaK-78 В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА

С. С. Леончук, А. С. Фальчевская

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов

Национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики, химико-биологический кластер

Институт SCAMT

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, leonchuk@scamt-itmo.ru

Композитные металлоидные материалы демонстрируют широкую функциональность для электроники, катализа, фотоники, медицины и устройств хранения энергии [1–3]. В контексте создания анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов наиболее перспективными являются композиты на базе углерода, кремния, германия, олова, висмута и сурьмы с пористой структурой и полым строением микро- и наночастиц твёрдой фазы, позволяющим нивелировать эффект объемного расширения анодов в процессе их зарядке [4]. Среди существующих подходов к синтезу полых микро- и наноматериалов полый сферической морфологии с возможностью дизайна частиц наиболее интересным и удобным является подход, основанный на реакции гальванического замещения между эмульгированными жидкими металлами на основе галлия и солями металлов с более высоким редокс-потенциалом [4, 5]. Однако данный подход имеет множество ограничений, связанных прежде всего с низкой восстановительной способностью галлия как металла.

На фоне галлиевых жидких металлов ярко выделяется жидкий эвтектический натриево-калиевый сплав NaK-78, который сочетает в себе истинную металличность свойств, жидкое агрегатное состояние и мощнейший (среди жидких металлов) восстановительный потенциал ($E^\circ(\text{Na}) = -2,71 \text{ В}$; $E^\circ(\text{K}) = -2,931 \text{ В}$) [4]. Кроме того, сегодня уже существует ряд уникальных синтетических стратегий с применением NaK-78 в качестве реагента для создания углерода, кремния и германия мезопористой структуры [6–9].

Целью данного исследования является синтез композитных металлоидных материалов на

базе углерода, кремния и германия с применением эмульгированного сплава NaK-78 в инертных органических дисперсионных средах в качестве восстановительного агента. Предложенный метод синтеза основан на совместном восстановлении хлоридов металлоидов высшей валентности из их растворов в органических растворителях. Синтезированные образцы металлоидов и композитов проанализированы сканирующей электронной микроскопией (Tescan Vega 3), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Oxford X-act), рентгенофазовым анализом (Bruker D2 Phaser), методом исследования сорбции-десорбции азота по БЭТ (Quantachrome Nova 1200e).

Изучено влияние различных растворителей и концентрационных режимов на элементный и фазовый состав и выход продукта, кристалличность и морфологию образцов. Установлено преобладание микрометровой фракции в большинстве образцов. Также установлено, что природа растворителя определяет возможность протекания синтетической реакции, поэтому критически важен подбор подходящей среды для проведения синтеза. Полученные композитные материалы обладают развитой поверхностью (пористым строением), а состав может быть скорректирован на этапе синтеза, что делает их перспективными и удобными в изготовлении анодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Оценка эффективности синтезированных материалов на тестовых натрий-ионных аккумуляторах методом циклической вольтамперометрии будет являться следующим этапом данного исследования.

Список литературы

1. Wang Q., Yu Y., Liu J. // *Adv. Eng. Mater.*, 2018. – V. 20. – № 5. – P. 1700781.
2. Yan J., Lu Y., Chen G., Yang M., Gu Z. // *Chem. Soc. Rev.*, 2018. – V. 47. – P. 2518.
3. Zhang S., Liu Y., Fan Q., Zhang C., Zhou T., Kallantar-Zadeh K., Guo Z. // *Energy Environ. Sci.*, 2021. – V. 14. – P. 4177.

4. Leonchuk S. S., Falchevskaya A. S., Nikolaev V., Vinogradov V. V. // *J. Mater. Chem. A.*, 2022. – V. 10. – P. 22955.
5. Falchevskaya A. S., Prilepskii A. Y., Tsvetkova S. A., Koshel E. I., Vinogradov V. V. // *Chem. Mater.*, 2021. – V. 33. – № 5. – P. 1571.
6. Xiao W., Zhou J., Yu L., Wang D., Lou X. W. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2016. – V. 55. – № 128. – P. 7553.
7. Dai F., Zai J., Yi R., Gordin M. L., Sohn H., Chen S., Wang D. // *Nat. Commun.*, 2014. – V. 5. – № 3605. – P. 1.
8. Tang D., Hu S., Dai F., Yi R., Gordin M. L., Chen S., Song J., Wang D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016. – V. 8. – № 11. – P. 6779.
9. Tang D., Yu H., Zhao J., Liu W., Zhang W., Miao S., Qiao Z.-A., Song J., Zhao Z. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2020. – V. 561. – P. 494.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЙ-ЛИТИЕВОГО МОЛИБДАТА

С. А. Лукьянова^{1,2}, Н. И. Мацкевич¹, А. Н. Семерикова¹, П. Е. Плюсин¹, Д. А. Самошкин³
Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник Н. И. Мацкевич

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 3

²Новосибирский Государственный Университет
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
630073, Россия, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 1, s.ponomareva1@g.nsu.ru

Соли на основе M_2MoO_4 (M = щелочные металлы) являются перспективными материалами для синтеза различных катализаторов, люминесцентных и оптических материалов, высококачественной керамики и т. д. Отсюда следует, что цезий-литиевый молибдат может являться перспективным для вышеперечисленных применений [1, 2].

В настоящей работе был исследован монокристалл $CsLiMoO_4$, синтезированный низкоградиентным методом Чохральского. Также определены его термодинамические характеристики, такие как, энтальпия образования, теплоемкость в интервале температур 319–1000 К и энтальпия плавления.

Глубоко очищенные MoO_3 , Li_2CO_3 и Cs_2CO_3 были использованы для выращивания $CsLiMoO_4$. Монокристалл был выращен по методике, описанной в работе [3]. Идентификация монокристалла проведена рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, $CuK\alpha$ -излучение. Показано, что монокристалл представляет собой индивидуальную фазу. С помощью программы GSAS показано, что монокристалл имеет кубическую структуру, у которой пространственная группа $F43m$ и параметр решетки $a = 8,3220(2)$ Å.

С помощью метода калориметрии растворения была рассчитана стандартная энтальпия образования $CsLiMoO_4$ [3]. Для этого был постро-

ен термохимический цикл таким образом, чтобы расчет энтальпии растворения $CsLiMoO_4$ произвести через энтальпии растворения Li_2CO_3 , MoO_3 и иона Cs^+ . На основе полученных экспериментальных и использованных литературных данных была рассчитана энтальпия образования $CsLiMoO_4$: $\Delta_f H_{298}^\circ = -1526,7 \pm 5,6$ кДж/моль. Также можно рассчитать энтальпию решетки $\Delta_{lat} H_{298}^\circ = -28750$ кДж/моль с использованием цикла Борна-Габера, а также энергию стабилизации $\Delta_{st} H = -309,5 \pm 5,6$ кДж/моль.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено измерение теплоты плавления $CsLiMoO_4$. Измерения образцов осуществлялись на установке NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, они проводились в атмосфере синтетического воздуха (смесь 80 об. % Ar и 20 об. % O_2) при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в закрытом платиновом тигле. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Полученная энтальпия плавления составила: $\Delta_{пл} H = -54,8 \pm 1,4$ кДж/моль при температуре плавления $T_{пл} = 1061 \pm 2$ К.

Также методом ДСК проведено измерение теплоемкости $CsLiMoO_4$ в диапазоне температур 319–1000 К. Измерения осуществлялись на установке DSC 404 F1 по методике, описанной в работе [3]. Температурная кривая теплоемко-

сти для CsLiMoO_4 изменяется плавно, следовательно, в диапазоне температур 319–1000 К отсутствуют фазовые переходы. Температурная кривая хорошо описывается квадратичным уравнением: $C_p = 112,16 + 9,98 \cdot 10^{-2} T - 2,053 \cdot 10^{-5} T^2$.

Таким образом, в настоящей работе методами калориметрии растворения и дифферен-

циально-сканирующей калориметрии получены новые термодинамические данные для монокристалла CsLiMoO_4 , который в будущем может применяться для оптики, фотоники, физики высоких энергий и др. областей.

Работа поддержана РНФ (грант №19-19-00095-П).

Список литературы

1. Холов А., Шарифов Д. М., Муминов Х. Х., Кайнарбаев А. Д. // Доклады академии наук республики Таджикистан, 2009. – Т. 52. – № 10. – С. 769–773.
2. Spassky D. A., Mikhailin V. V., Savon A. E., Galashov E. N., Shlegel V. N., Vasiliev N. I. // *Optical Materials*, 2012. – Vol. – 34. – P. 1804–1810.
3. Matskevich, Shlegel V. N., Chernov A. A., Samoshkin D. A., Stankus S. V., Grigorieva V. D., Zaitsev V. P., Tkachev E. N. // *Journal of Physics: Conference Series*, 2021. – Vol. 2057. – P. 012048.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ШЛИКЕРНЫМ ЛИТЬЕМ

Е. Д. Лялин¹, Е. А. Ильина¹, Л. С. Першина^{1,2}
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. А. Ильина¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая 20

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19, efim.lyalin.2013@inbox.ru

На сегодняшний день одной из важнейших задач современной науки и техники является разработка методов получения тонкопленочных структур различных функциональных материалов, пригодных для практического использования. Применение тонкопленочных технологий в области высокотемпературной электрохимической энергетики может значительно снизить реальное сопротивление в электрохимической ячейке, а также решит проблему масштабирования, что является важным шагом к разработке промышленной технологии создания полностью твердофазных источников тока.

В качестве твердого электролита наибольший интерес в настоящее время представляют соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), так как обладают высокими значениями униполярной литий-ионной проводимости, химической устойчивостью к катодным и анодным материалам и высокой плотностью керамических мембран [1].

Целью данной работы являлось получение твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в виде плёнки методом шликерного литья.

Шликер получали помолом смеси исходных компонентов в шаровой мельнице (FRITSCHE,

Германия). Состав шликерной массы был выбран в следующем соотношении: 37 % порошок $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, синтезированный золь-гель методом [2]; 7,5 % поливинилбутираль ПШ-1; 3,7 % полиэтиленгликоль (ПЭГ-200); 1,8 % рыбий жир; 50 % изопропиловый спирт. Соотношение массы мелющих тел к шликерной смеси составило 3 к 1, соответственно. Для получения однородной гомогенной массы был выбран режим помола 450 об/мин; 60 мин помол; 10 мин пауза; 20 циклов. Дегазацию проводили без мелющих шаров в режиме 200 об/мин; 60 мин помол; 10 мин пауза; 4 цикла.

После дегазации шликерную массу отливали на титановую подложку, которая фиксировалась на установке МТИ MSK AFA-HC100. Нанесенный слой шликера разглаживался аппликатором фиксированной толщины (200 мкм). Далее полученную пленку сушили при температуре 45 °С в течение 1 ч. Высушенные пленки имели однородную поверхность без присутствия каких-либо дефектов.

После формирования пленки $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ необходимо удалить органику из образца, так как она негативно влияет на проводящие свойства твердого электролита. Температурный

режим удаления связки был подобран на основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием комплекса термического анализа, состоящего из STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH). Согласно полученным данным, улетучивание H_2O , CO , CO_2 происходит в интервале температур от 100 до 500 °С. Наиболее интенсивное улетучивание газов наблюдалось в диапазоне от 300 до 400 °С. При детальном рассмотрении масс-спектра CO_2 наблюдается дополнительный экзотермический пик в диапазоне от 700 до 800 °С, который указывает на присутствие оставшегося углерода в пленке после отжига при 500 °С. На что также указывает зависимость потери массы от температуры: первое падение массы начинается при ~110 °С, второе – при ~320 °С и третье – при ~710 °С.

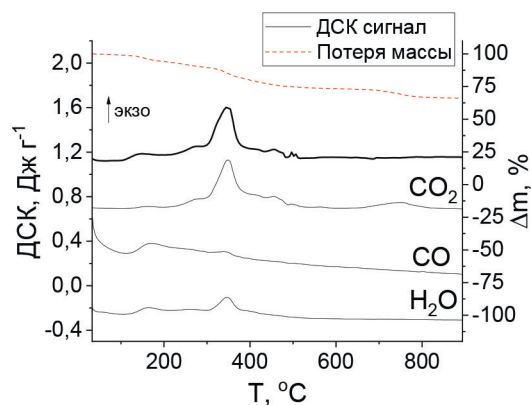


Рис. 1. ДСК и ТГ данные плёнки $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Исходя из приведенных данных можно сделать вывод, что в процессе термообработки пленок необходимо установить выдержку при 200, 500 и 750 °С.

Список литературы

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. // *Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications*. Prog. Mater. Sci., 2017. – № 88. – P. 325–411.
2. Il'ina E. A., Lyalin E. D., Antonov B. D., and Pankratov A. A. // *Lithium-conducting Solid Electrolytes Synthesized by the Sol-Gel Method in the System $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$* . Russ. J. Appl. Chem., 2019. – № 92. – P. 1657–1663.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛКОКСИДЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

К. О. Лясников¹, И. А. Михеев²

Научный руководитель – к.т.н., доцент О. В. Чернышова¹

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА–Российский Технологический Университет»
119454, Москва, пр-т Вернадского 86, lists77746@gmail.com

²ФГБУН Институт общей неорганической химии им. Н. С. Курнакова
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31, mikheev.sctc@gmail.com

Востребованность сплавов на основе никеля с высоким содержанием тугоплавких металлов обуславливается широким использованием их в качестве легирующих добавок жаропрочных никелевых сплавов, биметаллических каталитических систем, защитных покрытий и др. [1–3]. Номенклатура современных сплавов для рабочих лапоток газовых турбин и установок, легированных тугоплавкими металлами растет, что доказывает актуальность работы [5–8].

Одним из методов получения предшественников для никельсодержащих сплавов с высоким содержанием тугоплавких металлов, сложных оксидов является алкоксотехнология, позволяющая получать гетерометаллические алкоксиды

заданного состава, представляющие собой соединения с общей формулой $\text{M}_n\text{Ni}_m\text{O}_x(\text{OR})_y$, где М – это металл, а R – это спиртовой радикал.

Гетерометаллические алкоксиды Hf–Ni, Re–Ni получены анодным растворением в гальваностатическом режиме индивидуальных металлов, отходов тугоплавких сплавов с целью возврата в промышленное производство ценных компонентов в обезвоженных спиртах [8–9].

Синтезированные комплексы Hf–Ni, Re–Ni охарактеризованы совокупностью методов – РЭМ, EDX, AAS, ДТА, РФА.

Показано, что последовательность растворения металлов практически не влияет на параметры электрохимического процесса, а также

на соотношение металлов в полученных алкоксидах. Алкоксиды, синтезированные анодным растворением сплавов, характеризуются повышенным содержанием тугоплавкого металла. Указанная закономерность сохраняется для всех типов спиртов. Получены оксометилаты Hf–Ni с соотношением металлов 1:1,1, 1:3,5 соответственно и оксоизопробилат Hf–Ni с соотношением металлов 1:8,6, а так же оксометилаты Re–Ni с соотношением металлов 1:4,2, 1:9,4 соответственно.

Список литературы

1. Kulikova E. S., Chernyshova O. V., Iordan D. V. et al. *Bimetallic Alkoxycomplexes of Rhenium, Cobalt, and Nickel as Precursors for Alloys Production*. *Russ J Electrochem*, 2022. – V. 58. – P. 131–135.
2. Луковкин А. И., Понкратов В. А., Петрушин Н. В., Хасицкая И. М., Рыков Т. П. Влияние циркония и гафния на длительную прочность рещеноустойчивых никелевых сплавов с повышенным содержанием вольфрама // М.: «Авиационные материалы», 1984. – Т. 5. – № 3.
3. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. №2610188 Рос. Федерация; заявл. 07.10.2015; опубл. 08.02.2017 Бюл. № 4.
4. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2678352 Рос. Федерация; заявл. 15.05.2018; опубл. 28.01.2019 Бюл. № 4.
5. Мин П. Г., Вадеев В. Е., Крамер В. В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн.*, 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 2–12.
6. Каблов Е. Н. Новое поколение жаропрочных сплавов для двигателей / Е. Н. Каблов // *Военный парад*, 2010. – № 2. – С. 32–33.
7. Lunk H. J., Drobot D. V. & Hartl H. *Discovery, properties and applications of rhenium and its compounds*. *ChemTexts*, 2021. – V. 7. – № 6.
8. Kulikova E. S., Chernyshova O. V., Nosikova L. A., Svetogorov R. D., Drobot D. V., Mikheev I. A. *Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium*. *Fine Chemical Technologies*, 2020. – V. 6. – № 15. – P. 67–76.
9. Гинзбург О. Ф., Петров А. А. *Лабораторные работы по органической химии* // М.: «Высшая школа», 1970. – 268 с.

СРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ РЕАКЦИИ КИСЛОТЫ С ПОРОДОЙ В КИСЛОТНЫХ СОСТАВАХ

А. А. Мамедов, К. К. Мерзляков

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. Ф. Давлетшина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр. 65 к. 1, luchiad@mail.ru

Замедляющий эффект ПАВ обусловлен образованием поверхностного слоя, препятствующего реакции кислоты с породой. Чем более прочен поверхностный слой, тем выше проявляемый им замедляющий эффект – снижение степени растворения породы кислотой за определённый отрезок времени. Поэтому исследо-

Установлено, что удлинение углеводородного скелета спирта негативно сказывается на параметрах процесса – снижается электропроводность электролита, что ведет к повышенным энергозатратам.

Выявлено, что предлагаемый электрохимический способ получения алкоксипроизводных подходит для возвращения никельсодержащих отходов металлургического производства в производственный цикл.

вание рассматривает изменение замедляющего эффекта, оказываемого ПАВ, от изменения типа ПАВ, изменения концентрации ПАВ в КС.

Для исследования были выбраны следующие ПАВ: неионогенный ПАВ ОС-20, катионные ПАВ класса имидазолинов: ГФД и «Имидазолины промышленные» (ИМД), катионные

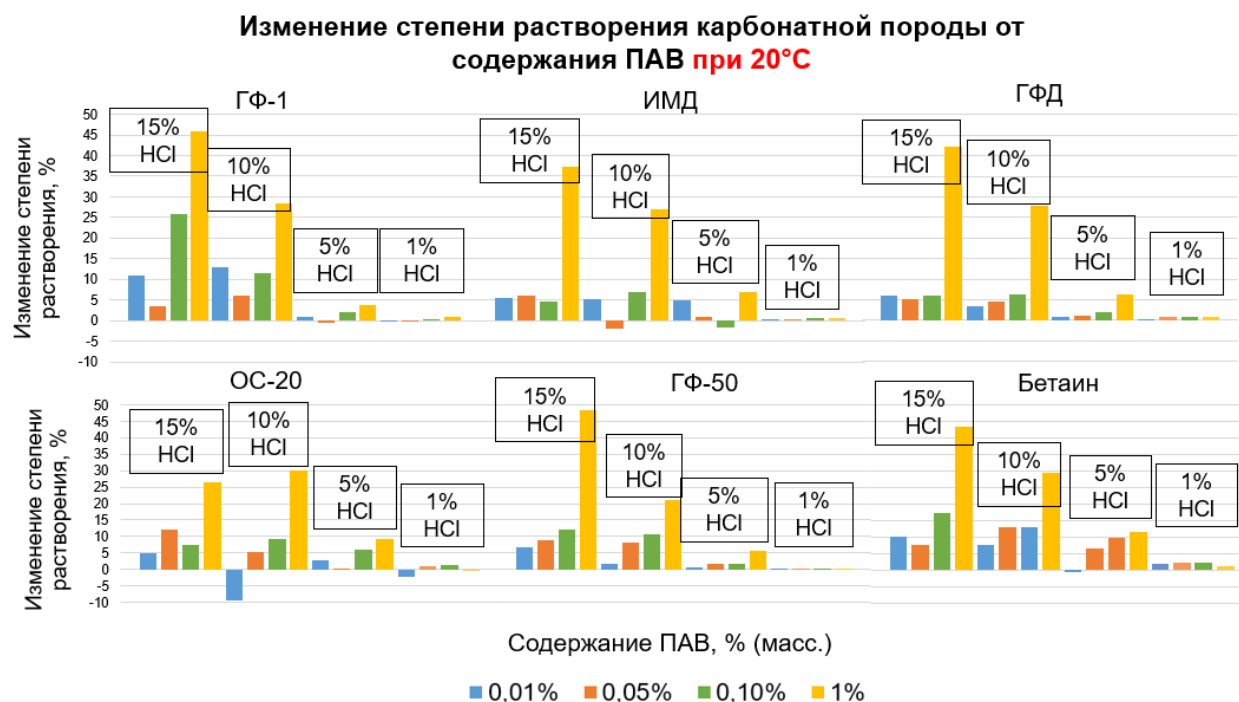


Рис. 1. Изменение степени растворения карбонатной породы от содержания ПАВ при 20 °С

Таблица 1. Относительный замедляющий эффект ПАВ

ПАВ	ОС-20	Бетаин	ИМД	ГФД	ГФ-50	ГФ-1
Замедляющий эффект	1	1,61	1,38	1,58	1,81	1,71

ПАВ на основе четвертичных аммониевых солей (ЧАС): ГФ-1 и ГФ-50, а также амфолитный ПАВ Бетаин.

В рамках исследования было проведено гравиметрическое определение степени растворения кислоты породой. Сущность метода состоит в определении степени растворения карбонатной породы кислотными составами по разнице масс модели породы до опыта m_1 и после опыта m_2 .

Модель карбонатной породы в виде кубического образца мрамора с ребром 1,5 см.

В качестве КС выступают растворы соляной кислоты с массовым содержанием кислоты 1 %, 5 %, 10 %, 15 % (масс.) и массовым содержанием ПАВ 0,01 %, 0,05 %, 0,1 %, 1 % (масс.).

Опыты проводились при температуре 20 °С. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Сравнивая ПАВ между собой, целесообразно выделить ОС-20 в качестве меры сравнения, ввиду наименьшего замедляющего эффекта, проявляемого им.

Меньший замедляющий эффект, в сравнении с другими ПАВ, оказывает ИМД и ОС-20. Это объясняется низкой скоростью адсорбции, обусловленной малой растворимостью данного ПАВ в растворе. Для ОС-20 меньший замедляющий эффект объясняется меньшей плотностью образуемого поверхностного слоя. Наибольший замедляющий эффект в области рабочих концентраций проявляют ГФ-1 и ГФ-50, катионные ПАВ на основе ЧАС.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-300 от 18.04.2022 г. в рамках программы развития НЦМУ.

Список литературы

1. Силин М. А. и др. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов, 2011.

СТЕАТИТОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАКТИВИРОВАННОГО ТАЛЬКА С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА

А. В. Меженин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Верещагин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avm106@tpu.ru*

Стеатитовая керамика на основе метасиликата магния MgSiO_3 , практически не содержащая стеклофазы, является перспективным диэлектрическим материалом для использования в составе современных СВЧ-приборов благодаря своим свойствам: низким диэлектрическим потерям в гигагерцовом диапазоне электромагнитного излучения и близкому к нулю температурному коэффициенту частоты [1]. Перспективным подходом к получению чисто кристаллической стеатитовой керамики является низкотемпературная активация природного талька $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидрофторидом аммония NH_4HF_2 с целью получения порошкового прекурсора со стехиометрией MgSiO_3 , отличающегося повышенной активностью при спекании [2].

В технологии стеатитовой керамики широко применяются добавки оксидов-модификаторов, которые оказывают влияние на структуру и свойства материалов, а также на стабилизацию полиморфных модификаций метасиликата магния. На основе фтораktivированного талька с добавками до 10 % мас. оксидов-модификаторов ZnO и BaO (совместно с 2 % мас. Al_2O_3) были получены керамические материалы с высокими механическими и электрофизическими свойствами [3]. Данные добавки способствуют термохимическому диспергированию пироксеновых цепочек метасиликата магния с образованием мелкокристаллического стабилизированного протоэнстатита. Ранее неисследованными добавками, теоретически способными ингибировать вторичную рекристаллизацию MgSiO_3 при спекании и уменьшить размер его зёрен, являются оксиды TiO_2 и ZrO_2 .

Целью работы являлось получение и исследование свойств керамических материалов на основе фтораktivированного талька с добавками оксидов титана и циркония.

В качестве исходного материала был использован прекурсор со стехиометрией MgSiO_3 , полученный из талька по способу, описанному в работе [2]. В качестве добавок использованы диоксид титана квалификации ЧДА и стаби-

лизированный диоксид циркония ($\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}$). Образцы-диски на основе смеси прекурсора с добавками 1–3 % мас. ZrO_2 и 1–5 % мас. TiO_2 , сформованные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1300–1425 °С с выдержкой 2 часа и исследовались гидростатическим методом для определения пористости и кажущейся плотности и рентгенофазовым методом для установления фазового состава образцов.

Керамика на основе прекурсора без добавок представляет собой монофазный протоэнстатитовый материал без стеклофазы, который спекается до водопоглощения порядка 0,9 % и кажущейся плотности 2,85 г/см³ при температуре 1425 °С. Исследованные составы на основе прекурсора с добавками TiO_2 и ZrO_2 сложены преимущественно фазами клиноэнстатита MgSiO_3 и форстерита Mg_2SiO_4 . В образцах с добавкой 5 % TiO_2 присутствует побочная фаза дититатана магния MgTi_2O_5 , во всех образцах с добавкой ZrO_2 – фаза циркона ZrSiO_4 .

Все исследованные составы не спекаются до водопоглощения менее 1 % при максимальной температуре, не вызывающей пережога образцов. При увеличении содержания добавки TiO_2 с 1 до 5 % температура наибольшей степени спекания снижается с 1400 до 1350 °С, водопоглощение при этом последовательно уменьшается с 5,5 % до 1,9 %, а кажущаяся плотность увеличивается с 2,57 до 2,81 г/см³. Образцы с добавкой 1–3 % ZrO_2 при температуре 1400 °С спекаются до водопоглощения 3,5, 1,5 и 1,8 % соответственно, их кажущаяся плотность составляет 2,69, 2,85 и 2,86 г/см³.

Для исследованных составов наиболее вероятным является спекание по твердофазному механизму в связи с высокой температурой плавления эвтектик в соответствующих системах $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1390 °С) и $\text{MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (1500 °С). Наибольшую активность при спекании при этом показывают составы с добавками 5 % TiO_2 и 2 % ZrO_2 . Исследуемые добавки стабилизируют в керамике фазу клиноэнстатита,

который образуется при полиморфном превращении протоэнстатита при охлаждении образцов, а также приводят к появлению в составе материалов побочных фаз, что затрудняет спекание образцов керамики до нулевого водопоглощения за счёт объёмных изменений и усиления

микронапряжений в материалах. Таким образом, применение добавок TiO_2 и ZrO_2 в составах на основе фторактивированного талька без введения других спекающих добавок (например, BaO и ZnO) является нецелесообразным.

Список литературы

1. Song M. E. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008. – V. 91. – Iss. 8. – P. 2747–2750.
2. Sharafiev Sh. M. // *Ref. Ind. Cer.*, 2020. – V. 61. – Iss. 2. – P. 200–200.
3. Sharafiev Sh. M. // *Glass and Cer.*, 2022. – V. 79. – P. 57–61.

КИСЛОРОДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

О. В. Меркулов, Д. А. Рыжов

Институт химии твердого тела УрО РАН

620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, merkulov@ihim.uran.ru

Постоянно возрастающий уровень энергопотребления человечества в совокупности с ухудшением всеобщей экологической ситуации требует поиска новых способов переработки горючих ископаемых, альтернативных существующим технологиям. Одним из многообещающих подходов является технология химического циклирования, объединяющая производство энергии и улавливание углекислого газа [1, 2]. В данном процессе используются кислородные аккумуляторы, способные отдавать или поглощать кислород в зависимости от внешних условий. Исследование функциональных материалов и разработка новых аккумуляторов кислорода являются важнейшими задачами для повышения эффективности процесса химического циклирования. В рамках настоящей работы проведена оценка характеристик кислородных аккумуляторов на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Гексаферриты стронция и бария синтезированы глицин-нитратным методом. Аттестация образцов проводилась с помощью рентгеновской дифракции. Результаты, полученные после РФА, свидетельствуют об образовании однофазных оксидов с гексагональной структурой (пр. гр $P6_3/mmc$). Метод кулонометрического титрования использовался для измерения содержания кислорода в образцах в зависимости от температуры (750–950 °С) и парциального давления

кислорода, $p\text{O}_2$, (10^{-22} –0,21 атм.). Стабильность и кислородная емкость гексаферритов оценивалась в условиях циклических термогравиметрических испытаниях, при поэтапном изменении атмосферы от 5 % газовой смеси H_2/Ar до воздуха при 850С (рис 1.)

Ступенчатый характер изотермических зависимостей содержания кислорода от $p\text{O}_2$ продемонстрировал наличие нескольких стадий фазового распада. В случае гексаферрита стронция, распад протекает по схеме $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^0$; при этом на каждой стадии разложения присутствует фаза на основе $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, которая может рассматриваться как инертный субстрат, призванный лимитировать спекание частиц порошка при высокотемпературных окислительно-восстановительных циклах. Для образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, фазовое разложение протекает по более сложному пути с образованием частиц BaFe_2O_4 и $\text{BaFeO}_{2,5+\delta}$.

Термогравиметрические измерения, выполненные в режиме окислительно-восстановительных циклов, позволили установить, что для полного окисления Ba-содержащего состава требовалось больше времени на каждый последующий цикл, что свидетельствует о деградации данного материала из-за спекания частиц порошка. Оцененная кислородная емкость оксида $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составила 23 %. На протяжении 9

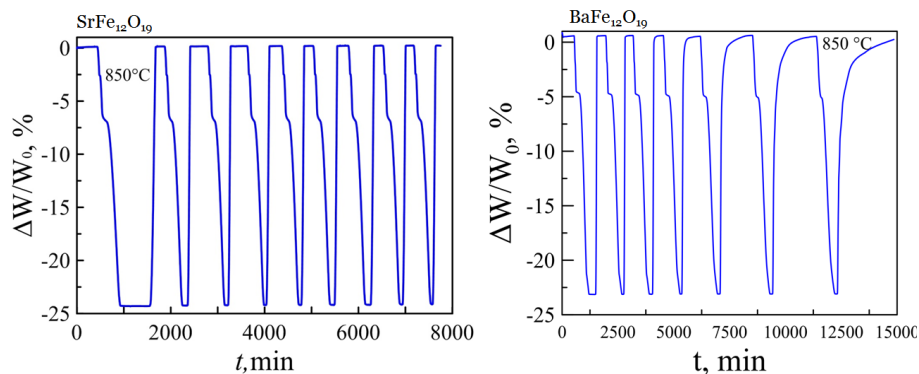


Рис. 1. Термогравиметрический анализ оксидов в режиме окислительно-восстановительных циклов

окислительно-восстановительных циклов изменение массы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ оставалось постоянным, при этом оцененная кислородная емкость 25 % сравнима с величиной наиболее эффективных кислородных аккумуляторов [1].

Таким образом, высокая кислородная емкость $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также образование *in situ* инерт-

ного субстрата на основе $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, препятствующего спеканию частиц порошка, позволяет рекомендовать данный оксид для использования в качестве материала кислородных аккумуляторов в процессах химического циклирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00229.

Список литературы

1. De Vos Y., Jacobs M., Van Der Voort P., Van Driessche I., Snijders F., Verberckmoes A. // *Catalyst.*, 2020. – 10. – 926.
2. Yu Z., Yang Y., Yang S., Zhang Q., Zhao J., Fang Y., Hao X., Guan G. // *Carbon Resources Conversion*, 2019. – 2. – 23–34.

СИНТЕЗ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мин Хеин Хтет, И. Ю. Бурлов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., д. 9, silver.coconut555@gmail.com

Выпуск портландцемента (ПЦ) приводит к выбросам большого количества парниковых газов (CO_2). Цемент на основе сульфоалюмината кальция (САК) более экологичен, чем ПЦ, поскольку для получения клинкера требуется более низкая температура, клинкер легче измельчается, что в совокупности приводит к снижению энергопотребления и выбросов CO_2 . Для получения САК требуются материалы, содержащие оксиды кальция и алюминия, в частности дорогостоящие и дефицитные бокситы. Заменить бокситы можно различными алюминатными шлаками, однако они содержат много примесных элементов, в присутствии которых изменяется скорость процессов минерало- и клинкерообразования. Поэтому необходимо проведение исследований по влиянию примесных элементов на процессы образования САК.

Известно [1–2], что в присутствии хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов температура синтеза СА и C_{12}A_7 снижается на 100–150 °С. При этом фтористые соли затрудняют синтез C_3A , способствуя формированию фазы $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$. В присутствии CaSO_4 также происходит ускорение образования СА и C_{12}A_7 и замедление синтеза C_3A , и практически всегда при температурах 1000–1200 °С образуется сульфоалюминат кальция $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, который при повышении температуры до 1400 °С будет разлагаться.

Поэтому изучали влияние K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} и др. на синтез сульфоалюминатного клинкера. Для исследований использовали х. ч. CaO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. K^+ и Na^+ вводили в виде нитратов, Cl^- – в виде хлорида натрия, PO_4^{3-} – в виде фосфата кальция. Добавки вводили в коли-

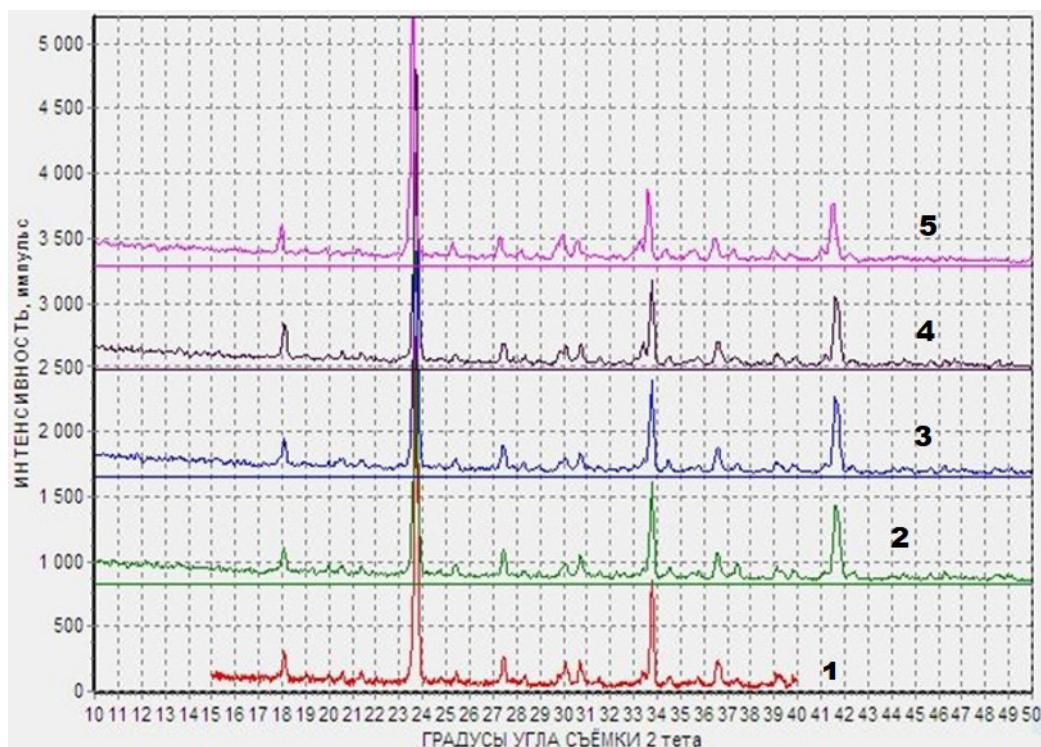


Рис. 1. Сравнение рентгенограмм САК с различным содержанием KNO_3 . Содержание добавки, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,5; 4 – 3,0; 5 – 5,0

честве от 0,5 до 5,0 %. Сырьевые смеси обжигали в течение 1 ч при температуре 1350 °С. При этом в клинкерах содержание несвязанного СаО составляло 0,1–0,2 %.

На рисунке показано изменение рентгенограмм в присутствии KNO_3 . Фазовый состав клинкеров в присутствии нитрата калия не изменяется – преобладающей фазой является САК. При увеличении концентрации KNO_3 в клинкере уменьшается количество $C_{12}A_7$, но майенит по-прежнему продолжает образовываться. В присутствии KNO_3 происходит изменение скорости процесса образования САК, поскольку щелочные катионы внедряются его в кристаллическую решетку.

При этом происходит снижение температуры клинкерообразования, клинкера оплавляются. Скорость процессов минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества добавки, поскольку согласно [3] щелочные оксиды внедряются в кристаллическую решетку САК. Аналогичные результаты получены и с другими добавками.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании техногенных материалов при получении САК следует провести предварительные эксперименты по влиянию примесных элементов на процессы минерало- и клинкерообразования и выбирать более низкую температуру обжига клинкера.

Список литературы

1. Tambara J. L. U. D., Rocha J. C., Cheriaf M., Padilla-Encinas P., Fernández-Jiménez A., Palomo A. // *Molecules*, 2021. – 26. – 1938.
2. Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. *Химическая технология вяжущих материалов*. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
3. Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. *Цементные минералы и их твердые растворы: монография*. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 176 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ САМАРИЯ

Ю. С. Минина, В. А. Власов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Лысенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, julyminina@gmail.com

В последние годы активно ведутся исследования по изучению свойств различных ферритов с редкоземельными (РЗЭ) элементами. Известно, что ионы редкоземельных элементов имеют неспаренные 4f-электроны, которые играют роль в возникновении магнитной анизотропии из-за их орбитальной формы. Таким образом, добавление ионов редкоземельных элементов в шпинельные ферриты может улучшить их электрические и магнитные свойства.

Хорошие магнитные свойства, включая высокую температуру Кюри и намагниченность насыщения, делают возможным применение литиевых ферритов, модифицированных РЗЭ, в различных микроволновых устройствах, а также в газовых сенсорных датчиках.

Структурные и электромагнитные свойства ферритов зависят как от химического состава, так и от метода синтеза. Существуют различные методы синтеза ферритов, однако, наиболее широко распространённым методом получения литиевых ферритов является керамическая технология с применением оксидов и карбонатов.

В настоящей работе проведены исследования синтеза литиевого феррита $\text{Li}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2,5-x}\text{O}_4$ ($x=0; 0,06; 0,2$, образцы Li, $\text{LiSm}_{0,2}$ и $\text{LiSm}_{0,2}$ соответственно) из механически активированных прекурсоров $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ методами рентгенофазового (РФА) анализа и с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Подготовленные порошки $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ в определенном соотношении тщательно перемешивались между собой в шаровой планетарной мельнице и прессовались в таблетки. Затем ферриты были синтезированы при температуре 900 °С в лабораторной печи.

Согласно проведенному РФА, спеченные ферриты с добавлением РЗЭ, как и чистый литиевый феррит $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, имеют структуру шпинели с параметром решетки 8,33 Å.

На рисунке 1 показаны рентгенограммы для образцов с различными уровнями легирования ионами Sm^{3+} . На основе данных можно сделать вывод о формировании феррита со структурой шпинели $\alpha\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, а также кристалличе-

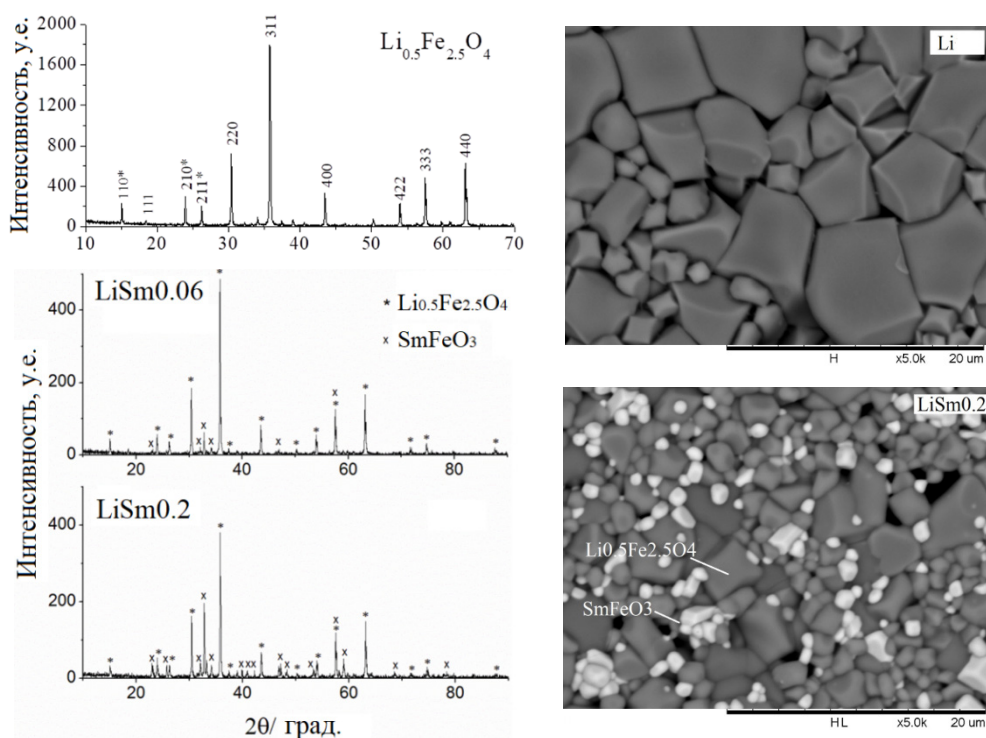


Рис. 1. Дифрактограммы и СЭМ изображения для ферритовых образцов

ской вторичной фазы, идентифицируемой как SmFeO_3 .

Из РФА анализов можно заключить, что при введении Sm_2O_3 замещенной фазы литиевого феррита не образуется. На СЭМ изображении образца $\text{LiSm}_{0.2}$ видны два отчетливых контраста, соответствующих ферритовой фазе (серый оттенок) и фазе SmFeO_3 (белый оттенок). Таким образом, результаты, полученные с помощью СЭМ анализа, подтверждают сделанные выводы о формировании двухфазного продукта при синтезе феррита из порошковой смеси.

Список литературы

1. Mahmoudi M, Kavanlouei M, Maleki-Ghaleh H. *Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite*

Установлено, что средний размер зерна значительно уменьшается с увеличением содержания Sm_2O_3 .

В работе получены результаты исследования электрических и магнитных свойств синтезированных образцов на основе композитного ферритового материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

$\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015. – Vol. 54. – P. 31–39.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНОНИОБАТОВ, ЗАМЕЩЕННЫХ ИОНАМИ Ag (I)

А. В. Митрофанова, И. С. Пузиков, М. Д. Крутая, Е. А. Фортальнова, М. Г. Сафроненко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. А. Фортальнова

ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов

117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая 6, chemistann@gmail.com

В настоящее время перовскиты и перовскитоподобные соединения обрели широкое применение в качестве катализаторов, устройств памяти, датчиков, преобразователей солнечной энергии, а также стали основой для создания многих функциональных материалов, вследствие устойчивости кристаллической структуры и большого разнообразия составов [1, 2].

Фазы Диона-Якобсона относятся к слоистым перовскитоподобным структурам с общей формулой $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, где A'^+ – ионы щелочного металла, находящиеся в пространстве между перовскитоподобными блоками $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^-$ с m слоев в пределах блока, A – ионы щелочноземельного или редкоземельного элемента, B – ионы переходного металла [3, 4].

Для улучшения свойств перовскитов и перовскитоподобных соединений используют различные модифицирующие добавки – допанты. Преимуществом структуры перовскита является ее стабильность. Введение допантов существенно не нарушает общий структурный мотив, однако может оказывать значительное влияние на физические характеристики образующихся фаз [1]. Изучение роли катионных замещений важно

при разработке материалов для различных технических применений, т. к. позволяет оптимизировать поиск и создание новых перспективных материалов [3, 5–7].

Образцы $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($x=0,0-1,0$, $\Delta x=0,5$) были получены по стандартной керамической технологии с многостадийной термообработкой в муфельной печи для изучения фазообразования. В качестве исходных веществ использованы нитраты рубидия и серебра, оксиды висмута (III), титана (IV) и ниобия (V). В ряде публикаций отмечается необходимость использования избыточного количества прекурсоров, содержащих катион металла в позиции A' слоистой структуры $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, ввиду его потенциальных потерь в ходе высокотемпературного синтеза [4, 6, 7]. Для выявления возможности формирования фаз Диона-Якобсона в исследуемых составах в условиях твёрдофазного синтеза были использованы как стехиометрические, так и избыточные (25 %) количества исходных нитратов металлов.

Согласно результатам РФА, ИК и КР-спектроскопии в первом образце ряда $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($x=0,0$) фаза Диона-Якобсона формируется не-

зависимо от количества введённого в исходную шихту нитрата рубидия, несмотря на его потери, подтвержденные с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Фаза слоистого перовскита формируется в образце при 900 °С. Повышение температуры обжига до 1000 °С увеличивает плотность керамики, но фазовый состав остается неизменным.

Получить гомогенные образцы $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ со структурой Диона-Якобсона с $x \geq 0,5$ не удалось. Однако следует отметить, что на преимущественное формирование искомой фазы в составе $\text{Rb}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

($x=0,5$) существенное влияние, независимо от стехиометрии, оказывает температура. Образующаяся при 900 °С фаза слоистого перовскита со структурой Диона-Якобсона, разрушается при повышении температуры обжига до 1000 °С. В то время как формирование перовскитоподобного $\text{AgBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($x=1,0$) в большей степени зависит от количества исходного нитрата серебра. При использовании стехиометрического количества AgNO_3 в качестве основной образуется фаза со структурой пироклора, а при введении его 25 %-го избытка основной фазой является искомый слоистый перовскит.

Список литературы

1. Brito A. S., Bouquet V., Demange V., Cheviré F., Guilloux-Viry M., Marinho T. D., Souza J. K. D., Lima L. C., Pinheiro N. A., Santos I. M. G., Sambrano J. R., Albuquerque A. R., Maia A. S. // *Materials Letters*, 2019. – V. 253. – P. 392–395.
2. Shi Z., Ni Z. // *ACS Energy Letters*, 2022. – V. 7. – № 3. – P. 984–987.
3. Kim J. K., Ok K. M. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. – V. 937. – 167602.
4. Yan Z., Zhang D., Zhou X., Zhang M., Yue Y., Zhang L., Xue G., Luo H., Abrahams I., Yan H. // *Acta Materialia*, 2020. – V. 200. – P. 971–979.
5. Dixon C. A. L., McNulty J. A., Knight K. S., Gibbs A. S., Lightfoot P. // *Crystals*, 2017. – V. 7. – № 5. – 135.
6. Gustin L., Lefebvre J., Tillman A. P., Wiley J. B. // *Journal of Solid State Chemistry*, 2020. – V. 285. – 121235.
7. Xu N., Takei T., Miura A., Kumada N. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2015. – V. 123. – № 8. – P. 690–694.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--SrO--CaO}$ В КАЧЕСТВЕ ГЕРМЕТИКОВ

Г. А. Михайлов¹, Е. В. Андреев¹, А. В. Кучугуров^{1,2}, М. В. Ерпалов^{1,2},
В. А. Никанорова^{1,2}, В. С. Костров¹, Н. Т. Шардаков¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Г. Власова¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620002, Россия, Екатеринбург, Свердловская область, ул. Мира, д. 19, george.mikhailov54@gmail.com

Герметики на основе силикатных стекол в большинстве своем применяются в высокотемпературных устройствах, например, в твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1, 2].

Научно-исследовательская работа заключается в поиске и выборе состава стекла, на основе которого возможно создание высокотемпературных герметиков – спая керамики с металлом. Цель данной работы – синтез и исследование боратно-силикатного стекла, согласующегося по свойствам с материалами ТОТЭ, основными составляющими компонентами которого, кроме

двух стеклообразователей, являются оксиды бария, стронция и кальция (табл. 1).

Оксиды щелочноземельных металлов вводили карбонатами. Все приготовленные сырьевые материалы предварительно выдерживали в сушильном шкафу. Стекла синтезировали в электрической печи с карбид-кремниевыми нагревателями со скоростью нагрева 4 °С/мин. в корундовом тигле с выдержкой при 1400–1450 °С, отливали в графитовые формы, отжигали в муфельной печи при 690–600 °С. В результате получены прозрачные бесцветные стекла, образ-

Таблица 1. Состав стекла, мас. %

SiO ₂	BaO	SrO	CaO	B ₂ O ₃	ZnO
34,5	33,4	16,6	10,4	3,1	2,0

Таблица 2. Свойства стекла

ТКЛР • 10 ⁷ К ⁻¹	Плотность, кг/м ³	T _g , °C	T _f , °C	T _c , °C	Поверх натя- жение, дин/см	Показ. прелом- ления	Е Мод. упруг, Н/м ²	Крист. способ- ность
104	3660	670	722	850	302	1,6	7,5-8	3 балла

цы представлены на рисунке 1. Синтезированные стекла исследованы с помощью специального оборудования.

Плотность стекла определяли гидростатическим взвешиванием; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – с помощью дилатометра DIL 402C NETZSCH; кристаллизационную способность стекла изучали градиентным способом в электропечи в интервале 500–900 °C.

Изменение фазового состава, температуры плавления и кристаллизации определяли термобариметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter. Физико-химические свойства стекла представлены в таблице 2.

**Рис. 1.** Образцы стекла после отжига в графитовую форму

Значения ТКЛР стеклогерметика для создаваемой системы должны лежать в интервале (100–110) • 10⁻⁷ К⁻¹. Стекло имеет характеристики, близкие к предъявляемым требованиям.

Список литературы

1. Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин, Н. М. Поротникова *Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов // Труды БГТУ, 2008. – Серия 2. – № 2. – С. 94–99.*
2. Gurbinder Kaur. *Solid Oxide Fuel components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer international Publishing Swizerland, 2016. – 408 p.*

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Cu–WC ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Насырбаев

Научный руководитель – д.т.н., профессор ТПУ А. А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, am1@tpu.ru

Благодаря своим выдающимся электро- и теплопроводности медь и ее сплавы массово применяются в ряде промышленных направлений таких, как изготовление электрических контактов и токопроводов, системы обеспечения теплового режима теплонагруженного оборудования и др. [1]. Однако низкая прочность и плохие механические свойства при повышен-

ных температурах ограничивают области применения изделий из меди. Одним из способов повышения механических характеристик без значительного снижения электро- и теплопроводности меди является использование добавок из сверхтвердых керамических частиц. Среди таких добавок выделяется карбид вольфрама,

который обладает высокими износостойкостью, твердостью и модулем упругости [2].

На сегодняшний день в процессах получения объемных композитов Cu–WC существует ряд проблем, к которым относится агломерация частиц карбида вольфрама в процессе перемешивания и спекания, что приводит к неравномерному распределению карбида в медной матрице и ухудшения конечных свойств. Для решения настоящей проблемы в работе показана возможность получения дисперсного композита Cu–WC с равномерно распределенными частицами карбида вольфрама плазмодинамическим методом.

Дисперсный композит Cu–WC был получен посредством прямого синтеза в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [3]. В качестве прекурсоров для синтеза использовалась смесь микронных порошков вольфрама и технического углерода ($C/W = 1,64$) и медь, нарабатываемая в процессе электроэрозии с медных электродов. Электропитание к КМПУ подводилось от емкостного накопителя энергии ($C = 7,2$ мФ, $U = 3$ кВ). Эксперименты производились при нормальных температуре и давлении в камере-реакторе, заполненной аргоном. Полученные дисперсные материалы без дополнительной обработки анализировались следующими методами: методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (CuK α -излучение), методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Hitachi TM 3000

По результатам XRD выявлено, что продукт синтеза состоит из кристаллической фазы меди

(Cu), кубического карбида вольфрама (WC_{1-x}), а также гексагональных фаз карбида вольфрама (WC и W_2C).

Сравнительный анализ гранулометрического состава, проведенный по совокупности SEM-микроснимков, свидетельствует, что продукты плазмодинамического синтеза имеют крайне неоднородное распределение частиц по размерам: в составе материалов присутствуют как крупные частицы, так и ультрадисперсная фракция. Большинство различных крупных частиц имеют сфероподобную форму, но также заметно присутствие бесформенных объектов преимущественно микронных размеров. Такое широкое распределение частиц по размерам в продукте плазмодинамического синтеза может положительным образом повлиять на плотность объемных композитов. Это связано с тем, что в высокоплотной керамике мелкодисперсные частицы заполняют свободное пространство между частицами крупной фракции, что приводит к снижению давления прессования и энергии процесса, а также в последующем выступают армирующей фракцией в составе объемного композита [4].

В результате исследования были синтезированы дисперсные композитные материалы Cu–WC. Рентгенофазовый анализ показал, что в дисперсном продукте помимо кристаллической меди содержатся кубическая и гексагональные фазы карбида вольфрама. Исследование микроструктуры показало широкое распределение частиц по размерам, что может положительно повлиять на характеристики объемных изделий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>.

Список литературы

1. Dyachkova L., Feldshtein E. E. // *Composites Part B: Engineering*, 2013. – V. 45. – № 1. – P. 239–247.
2. Lee J. H. et al. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. – V. 786. – P. 1–10.
3. Сивков А. А., Пак А. Я., Патент Р. Ф. №2431947. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Оpubл. 20.10. 2011 // Бюл. – № 29.
4. Khasanov O. L. et al. // *Adv. Mater. Res. Trans Tech Publications Ltd.*, 2014. – V. 872. – P. 45–51.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА СТЕКЛОПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ p-n ПЕРЕХОДА

А. А. Нестеренко

Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ им. Н. М. Кижнера А. А. Дитц

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nastyanest99@yandex.ru

Получение качественных полупроводниковых приборов во многом определяется тем, насколько хорошо сформирована изоляция активных областей. Герметизация p-n переходов главным образом влияет на такие характеристики приборов как температурный диапазон использования, радиационная стойкость, величина токов утечек, пробивное напряжение и др. Для производства полупроводниковых приборов с изоляцией так же важны некоторые характеристики – технологическая сложность, воспроизводимость, возможность применения групповой технологии, надежность, площадь и топология кристаллов и др. Способы, используемые в настоящем, не удовлетворяют возрастающим с каждым годом требованиям. Одним из перспективных материалов для замены является стекло [1].

Целью данной работы является разработка и исследование свойств состава стекла для защиты подложки из металлического кремния.

Для долгосрочной и надежной эксплуатации изделий со стеклопокрытием должны быть учтены основные требования к стеклу [2]:

- состав стекла не должен содержать щелочных металлов;
- температура обжига покрытия до 1 000 °С;
- коэффициент термического расширения (КТР) согласован с КТР монокристалла кремния.

Для достижения поставленной цели и уменьшения объема экспериментальных работ

проводили моделирование составов стекла в программе Sciglass. Сравнение составов проводили по следующим данным: КТР, температура при вязкости $\log \eta = 2$, плотность, поверхностное натяжение, температура стеклования.

В работе анализировали составы в следующих системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$; $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZnO}$. Для проведения экспериментальных варок были выбраны составы стекол в системах $\text{SiO}_2\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$, области составов указаны на рисунке 1. Для выбранных составов рассчитаны свойства, которые представлены в таблице 1.

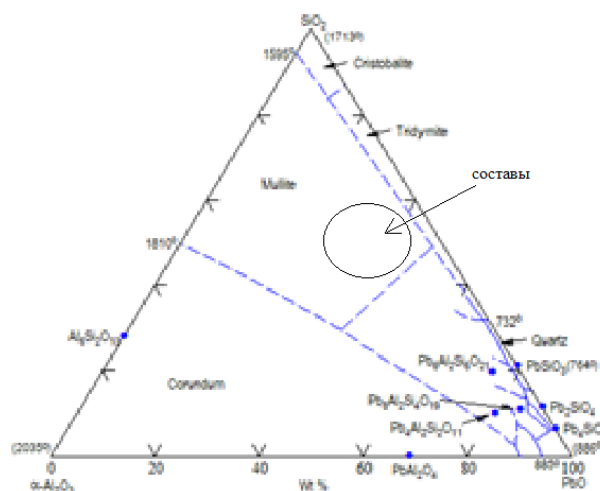


Рис. 1. Диаграмма состояния трёхкомпонентной системы $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Таблица 1. Свойства выбранных стекол

Состав	КТР, K^{-1}	Вязкость, $\log(\eta)=2$, °С	Плотность ρ , кг/м^3	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^{-1}$, Н/м ²	Температура стеклования T_g , К
1-01	3,56	1693	3310	6,21	2,82	891,7
1-03	3,58	1694	3310	6,21	2,82	891,8
1-05	3,60	1697	3320	6,20	2,82	891,9
2-01	3,27	1784	3160	5,99	2,95	905,2
2-03	3,29	1784	3160	5,99	2,95	905,3
2-05	3,31	1784	3170	5,99	2,95	905,4
3	3,18	855,7	3820	9,34	3,44	818,4

При рассмотрении результатов моделирования выбранных стеклообразующих систем можно сделать следующие выводы:

- в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ присутствуют области составов КТР которых близок к КТР подложки, но варка стекол происходит при более высоких температурах, также более высокими являться и другие температуры;

- в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ основная часть областей составов с КТР выше чем КТР подложки;
- в системах $\text{SiO}_2\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ много областей составов с КТР близким к КТР подложки и варка этих стекол происходит при меньших температурах.

Список литературы

- 1 Саркаров Т. Э. Способ защиты поверхности кристаллов p-n переходов от различных внешних воздействий // Неделя Науки: сборник материалов конференции, 2017. – С. 164–166.
- 2 Казьмина О. В., Беломестнова Э. Н., Дитц А. А. Химическая технология стекла и сплавов: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.

СИНТЕЗ КАТИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОТЕСТИРОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Д. Е. Нечепуренко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. М. Коротченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, panda160500@gmail.com

Создание и исследование материалов, входящих в состав костных имплантов, является актуальной задачей в настоящее время. Идеальный материал для замены костной ткани должен быть биосовместимым, биоразлагаемым, аналогичным натуральной кости, в дефект которой он будет имплантирован; его механические свойства и развитая структура должны облегчать клеткам организма их жизнедеятельность, что позволит с течением времени полностью заменить имплант новой костной тканью.

Цель данного исследования заключается в изучении фазового состава, физико-химических и бактерицидных свойств синтезированных образцов CuGA в зависимости от содержания модифицирующих ионов меди (II).

В ходе исследования выполнены задачи: 1) микроволновый синтез образцов гидроксиапатита (ГА), модифицированных ионами Cu^{2+} при разном их содержании (от 0,01 до 0,1 мол. дол.); 2) оценка фазового и элементного состава выделенных образцов CuGA методами РФА и РСМА; 3) определение растворимости порошков CuGA в физиологическом растворе (0,9 % (мас. NaCl) при 37 °С; 4) изучение влияния образ-

цов CuGA на раневую грамположительную микрофлору по результатам биотестирования их по отношению к золотистому стафилококку (*Staphylococcus aureus*).

Выбор ионов меди для модифицирования синтезированного гидроксиапатита обусловлен тем, что они обладают высокой антибактериальной активностью и, по сравнению с ионами других металлов жизни (кальция, магния, цинка, др.), активнее реагируют, образуя более устойчивые комплексы с аминокислотами и белками.

Образцы CuGA были получены в результате жидкофазного осаждения из водных растворов с $\text{pH} \approx 11$ (при постоянном контроле) в условиях продолжительного микроволнового воздействия на реакционную смесь. Выделенный осадок ГА отстаивался в течение нескольких десятков часов и, после его отделения от маточного раствора фильтрованием, высушивался в шкафу, после чего измельчался и прокаливался в муфельной печи [1].

По результатам РФА образцы CuGA в основном двухфазные (основная фаза – гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), но в небольшом количестве обнаружены медь-содержащие фосфаты. Умень-

шение параметров элементарной ячейки фазы ГА в образцах CuГА по сравнению с немодифицированным ГА ($a=9,425 \text{ \AA}$, $c=6,887 \text{ \AA}$), является косвенным доказательством того, что ионы меди входят в кристаллическую решетку ГА.

По данным РСМА образцов CuГА мольное соотношение Ca/P ($\sim 1,8$) в них укладывается в диапазон (1,5–2,0) для биогенного ГА и незначительно отличается от него для стехиометрического ГА (1,67).

Растворимость (резорбируемость) модифицированных образцов CuГА в физиологическом растворе при температуре 37°C , близкой к физиологической, в среднем на один-полтора порядка ниже, чем у незамещенного ГА.

Биологическое тестирование [2] полученных образцов CuГА на их антибактериальную активность по отношению к золотистому стафилококку (*S. aureus*) показало, что образцы CuГА при $x=0,01$; $0,05$ не проявляют подавляющего воздействия на численность бактерий в

жидкой среде. Численность бактерий с этими образцами мало отличается от отрицательного и положительного контролей; статистически достоверность различий не установлена. Но отмечено, что с увеличением содержания замещающего иона численность бактерий уменьшается. Образец CuГА при $x=0,1$ проявляет антибактериальную активность небольшой интенсивности; она оказывается наибольшей среди образцов всей серии ($p<0,05$).

Таким образом, все полученные в условиях СВЧ-воздействия образцы CuГА являются высококристаллическими с преобладанием фазы гидроксиапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$); их растворимость в физиологическом растворе соизмерима с таковой для немодифицированного ГА. Небольшая антибактериальная активность образцов CuГА по отношению к *S. aureus* позволяет в перспективе рекомендовать их в качестве минерального компонента для костных имплантов.

Список литературы

1. Рассказова Л. А., Коротченко Н. М., Зеер Г. М. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии, 2013. – Т. 86. – № 5. – С. 744–748.
2. Войно Л. И., Строева С. С., Устинова Ю. В. Методические указания к лабораторному практикуму по дисциплине «Общая биология и микробиология» для студентов направления 240700.62 «Биотехнология». – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та пищ. производств, 2013. – 50 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

О. О. Николаева, Н. М. Балтабаева

Научный руководитель – д.т.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера Т. А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oonikolaeva@tpu.ru

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ широко применяется в восстановительной медицине, т. к. его химический состав близок к минеральной фазе костей млекопитающих. Известно, что высокой остеостимулирующей активностью обладает собственная кость организма. Её применение индуцирует биологические реакции и не вызывает конфликтных реакций, т. к. такая кость иммунологически своя. Однако использование такого материала сопряжено с травмой в момент забора, необходимостью открытия второго операционного поля [1]. Природный ГАП животного происхождения извлекают из костей

крупнорогатого скота, но такой материал не обладает требуемой скоростью биодеградации внутри организма, и его получение является дорогостоящим процессом, требующий значительных энергозатрат. Поэтому перспективным и широко применяемым является получение синтетических фосфатов кальция и, особенно, гидроксиапатита.

Несмотря на прогресс, достигнутый в последние годы, проблема создания биоматериалов с механическими и биологическими свойствами, имитирующими натуральную кость, остается открытой [2].

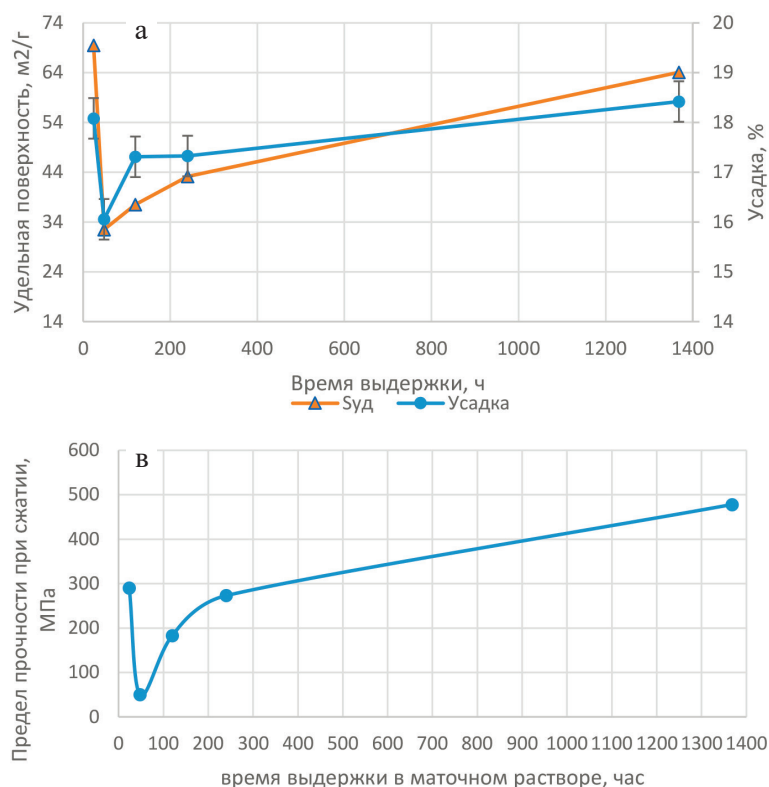


Рис. 1. Зависимость $S_{уд}$ порошков гидроксиапатита, усадки (А) и предела прочности образцов (В) после спекания при $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ от времени выдержки в маточном растворе

Кроме прочих биомедицинских свойств необходимо, чтобы синтезированный гидроксиапатит обеспечивал механическую стабильность имплантатов до восстановления собственной кости.

В данной работе использовался химический синтез гидроксиапатита из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония. Поскольку известно, что биорезорбируемость материала на основе кальцийфосфатных соединений зависит от состава и дисперсности, спекание порошков также зависит от размерности исходных частиц, то большое внимание в работе уделялось получению наноразмерных материалов и изучению зависимости дисперсности материала от условий синтеза. В ходе выполнения эксперимента

было отмечено большое влияние времени выдержки синтезированного порошка в маточном растворе.

Исследование площади удельной поверхности по методу БЭТ и анализ электронномикроскопических снимков показали, что агломераты гидроксиапатита при выдержке в маточном растворе сначала резко увеличиваются в размере, за счет чего падает удельная поверхность (48 часов), затем постепенно начинают разрушаться за счёт формирования кристаллов гидроксиапатита. Значение площади удельной поверхности полностью согласуется с размером частиц ГАП (не более 60 нм), что, соответственно, отражается на процессе спекания (рис. 1) и прочности спеченных образцов.

Список литературы

1. Nosova M. A., [et al.] // *Parodontologiya*, 2021. – 26 (4). – P. 317–326.
2. Хабилов Н., Зиядуллаева Н., Хабилов Д., Буранов Б. // *Медицина и инновации*, 2021. – 1 (1). – 52–56.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ш. М. Ниязова¹, М. Н. Казакова¹, Б. А. Калбаев¹, А. П. Пурханатдинов²

Научный руководитель – д.х.н., профессор З. Р. Кадырова

¹Институт общей и неорганической химии АН РУз

100170, Ташкент, ул. Мирзо Улубек, 77-а

²Каракалпакский государственный университет им. Бердаха

230100, Узбекистан, Республика Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Абдирова, 1

В настоящее время, одна из перспективных направлений экономики Узбекистана является разработка новых энергосберегающих составов и увеличение производства строительных материалов с использованием энерго- и ресурсосберегающих инновационных технологий. В связи с этим большой интерес представляют энергосберегающие материалы, полученные на основе магматических базальтовых пород.

На сегодняшний день в нашей республике имеется множество месторождений различных видов магматических пород. Таким магматическим породам относятся базальты, андизибазальты, андезиты, габбро, диабазы и другие базальтоподобные породы. Эти магматические породы являются основным сырьем для производства теплоизоляционных материалов [1].

При изучении этих магматических пород было установлено, что андизибазальт Карахтойского месторождения, расположенного в Ташкентской области, по химическому составу и технологическим свойствам является перспективным сырьем для получения базальтового волокна и различных видов строительных материалов на его основе.

В связи с этим, появился интерес исследовать основных характеристик данной породы с различными содержаниями составляющих основных оксидов и минералогические составы, которые определяются физико-химическими методами исследования.

По результатам рентгенофазового анализа Карахтайского андизибазальта определено, что в составе проб присутствуют дифракционные максимумы, относящиеся в основном к мине-

ралам кварца и альбита. Кроме того, в составе наблюдаются присутствие дифракционных отражений, соответствующие минералам кальцита и хлорита [2].

В табл. приведены результаты химического анализа и технологических свойств исследуемого образца проб Карахтайского андизибазальта, используемых при проведении экспериментальных исследований для получения минеральных волокон.

Установлено, что результаты ДТГ-анализа андизибазальта Карахтайского месторождения состоят из четырех эндотермических эффектов, наблюдаемых за счет разложения физически, адсорбционно и химически связанных вод при температурах 92, 142, 173, 612 °С.

При температурах 345, 476 и 625 °С обнаружено появление трех экзотермических эффектов. Эффекты при температуре 345, 476 связанных с окислением и выгоранием органических веществ, а при температуре 625 °С соответствует переходу кварца из β в α – модификацию.

Появление термических эффектов обусловлены уменьшением массы и общая потеря массы в диапазоне температур 60–900 °С по кривой термогравиметром составляет 6,93 %.

Таким образом, по определенным прогнозным ресурсам, расположению, а также по результатам химического, химико-минералогического и дифференциально-термического анализов, показана возможность использования Карахтайского андизибазальта для разработки шихтовых составов минеральных волокон строительного назначения.

Таблица 1. Химический состав и технологические свойства андизибазальта Карахтайского месторождения

Порода	Содержания оксидов мас. %							Свойства		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Мк	Мв	Тпл., °С
Андизибазальт	58,89	15,98	5,28	2,89	5,91	2,01	2,13	9,96	3,32	1240

Список литературы

1. Niyazova Sh. M. Влияние металлургических отходов на технологические свойства минеральных волокон. «Актуальные проблемы химии и химической технологии» Республиканская научная и научно-практическая конференция молодых ученых. – Ташкент, 2021. – С. 379–380.
2. Niyazova Sh. M., Kadyrova Z. R., Usmanov Kh. L. Mineral fiber compositions on the basis of “andezibasalt-slag-dolomite”. «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» II-Республиканская научно-практическая конференция. – Ташкент, 2022. – С. 230–232.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА МЕДИ ИЗ ОТХОДОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

А. С. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения естественных наук А. В. Мостовщиков

Поскольку химические соединения железа и меди имеют на сегодняшний день широкий спектр применений от микроэлектроники, катализа, машиностроения до медицинских исследований [1–2], то и направления по переработке железо и медьсодержащих отходов в разнообразные полезные продукты могут быть весьма разнообразны.

Одним из таких направлений, может быть, химическая переработка железных и медных отходов микроэлектроники в феррит меди, который уже давно используется в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты) [3–4].

В колбу помещали навеску железных отходов массой 5 ± 10 мг с 100 см^3 65 % раствором азотной кислоты. Выделяющийся в ходе химических реакции диоксид азота собирали в отдельной ёмкости. Таким образом, после окончания химических превращений, образовывался раствор нитрата железа, примеси выпадали в осадок, для очистки от них раствор трижды отфильтровывали. К полученному раствору нитрата железа добавляли свежеприготовленный концентрированный раствор гидроксида калия до получения гидроксида железа. Перед тем как перевести гидроксид железа в оксидную форму, высушенный осадок гомогенизировали в ступе.

С помощью концентрированной азотной кислоты растворялись различные медьсодержащие отходы в виде стружек, проволок и небольших пластинок. Таким образом, после оконча-

ния химических превращений, образовывался раствор нитрата меди, примеси оседали на дне колбы, для очистки от них раствор трижды отфильтровывали. К полученному раствору нитрата меди добавляли свежеприготовленный концентрированный раствор гидроксида калия до получения гидроксида меди. Перед тем как перевести гидроксид меди в оксидную форму, высушенный осадок гомогенизировали в ступе.

Несмотря на то, что оксид железа (III) и оксид меди (II) сами по себе крайне востребованы в микроэлектронике, представляется возможным изготовление из их смеси очень перспективного, в наше время, материала – феррита меди. Полученные оксиды железа и меди смешивались в мольных соотношениях 1:1, после чего прокаливались при температуре 900°C в течении 2 часов. Состав полученного на выходе феррита меди изучали с помощью РФА, размер частиц с помощью электронной микроскопии. Далее полученный порошок спрессовывали при давлении 90–100 МПа, в ходе чего формовались образцы прямоугольной формы.

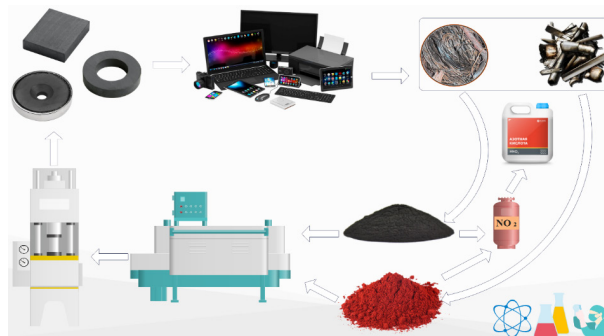


Рис. 1. Схема получения феррита меди из металлических отходов

Заключение

Из железосодержащих отходов микроэлектроники был получен мелкодисперсный оксид железа (III), который находит применение в электротехнике в составе высоковольтных резисторов для заземления нейтралей сетей, ионно-литиевых аккумуляторов, в качестве носителя аналоговой и цифровой информации. Из медьсодержащих отходов был получен мелко-

дисперсный оксид меди (II), который находит применение в производстве люминофоров и сухих аккумуляторных элементов – в батареях с жидкостными элементами в качестве катода, с литием в качестве анода и диоксидом, смешанным с перхлоратом лития, в качестве электролита. Затем из полученных оксидов спеканием был получен феррит меди. Кольца из таких сплавов служат в трансформаторах сердечником.

Список литературы

1. *A Review on Textile Recycling Practices and Challenges* / P. Jeanger, V. Ildefonso, Y. Qiuyan // *Textiles*, 2022. – V. 2. – P. 174–188.
2. *Impacts of using non automated technologies on the Business Performance of Zimbabwean metal recycling industries* / P. Musademba, J. Simuka, T. Zimucha // *Journal of Research and Innovation for Sustainable Society*, 2022. – V. 4. – P. 42–50.
3. *Dhyani R., Srivastava R., Dixit G. Study of Magnetic and Temperature-Dependent Dielectric Properties of Co-CuFe₂O₄ Nanoferrites*. *Journal of Electronic Materials*, 2022. – Vol. 51. – P. 5492–5507.
4. *Darvish M., Nasrabadi N., Fotovat F., Khosravi S. Biosynthesis of Zn-doped CuFe₂O₄ nanoparticles and their cytotoxic activity*. *Scientific Reports*, 2022. Vol. 12. – 9442.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДИК ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ

А. С. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения естественных наук А. В. Мостовщиков

Одной из альтернатив получения оксида алюминия, является химическая переработка алюминиевых отходов. Следствием повышенного спроса на алюминиевую продукцию является образование больших объёмов его отходов. Согласно расчётам [1–3], 1 кг собранных и сданных в переработку алюминиевых банок позволяет сэкономить около 8 кг бокситной руды, примерно 4 кг различных фторидов, используемых в электролизе расплавов [1].

На рис. 1 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при различных температурах без интенсификации ультразвуковым излучением.

При 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~25 %) процесса химической переработки несколько выше реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 15 %. При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~33 %. К окончанию процессов значение кон-

станты скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 128 %. При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~67 % и в сторону реакции (2) после степени превращения ~67 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 100 %.

На рис. 2 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при различных температурах с интенсификацией ультразвуковым излучением. Согласно данным [1, 2], при 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~20 %) процесса химической переработки несколько выше реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 51 %. При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~40 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1)

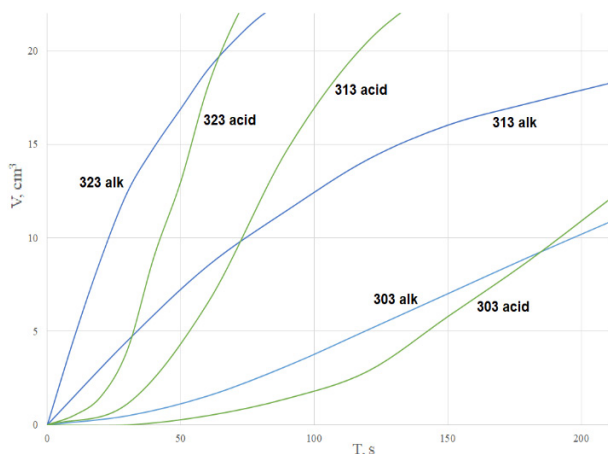


Рис. 1. Кинетические кривые без УЗ

на 91 %. При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~50 % и в сторону реакции (2) после степени превращения ~50 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше реакции (1) на 100 %.

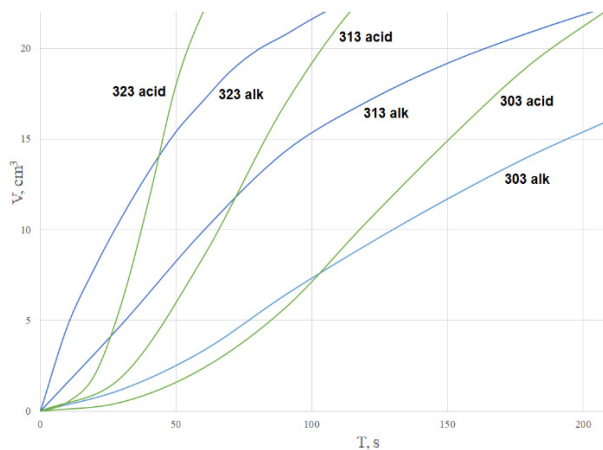


Рис. 2. Кинетические кривые с УЗ

Заключение

Ультразвуковое излучение оказывало существенное влияние на обе реакции. Максимальные приросты скоростей реакций наблюдались при 303 К при обеих методиках. При 313 К ультразвук существенно увеличивал скорость реакции (1), данного эффекта не наблюдалось со скоростью реакции (2). При 323 К ультразвук не оказывал никакого эффекта на скорость обеих реакций.

Список литературы

1. Новиков А. С., Мостовицков А. В. Влияние ультразвукового излучения на кинетику процесса щелочной переработки алюминиевых отходов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 49–56.
2. Новиков А. С., Мостовицков А. В. Разработка методики синтеза фосфата алюминия и водорода из алюминиевого лома // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2022. – Т. 338. – № 11. – С. 24–31.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

Н. В. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор С. В. Самченко

Национальный исследовательский

Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

129337, Москва, Ярославское ш., 26, novikov177@yandex.ru

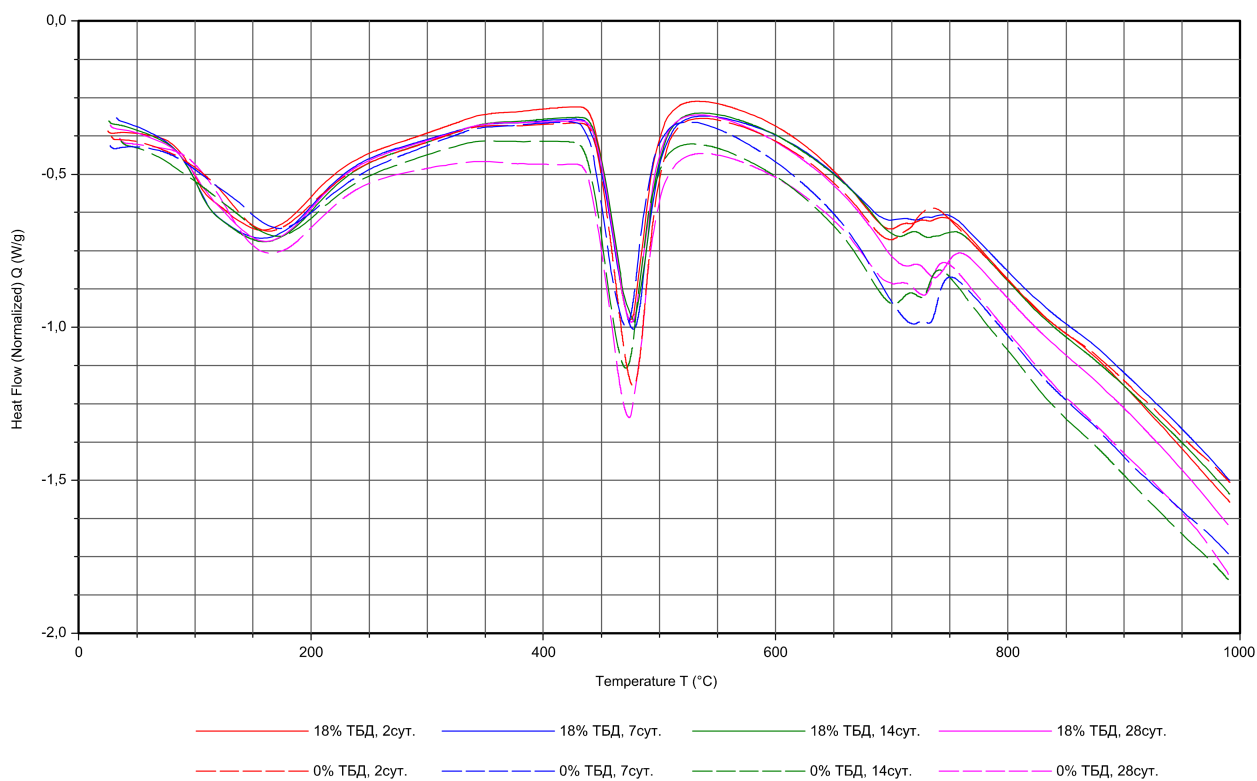
Баритовые бетоны обладают высокой плотностью и химической стойкостью, что делает их привлекательным выбором для различных сфер применения, таких как защита от радиации, нефтегазовая промышленность, утяжелители буровых растворов и т. д. Однако, среди недостатков традиционных баритовых бетонов отмечают

ограниченную возможность применения при работе в условиях повышенных температур [1].

В данной работе исследовано влияние высоких температур на свойства поризованной затвердевшей цементной пасты, полученной с использованием тонкомолотой барийсодержащей добавки (ТБД). Процесс изготовления данного

Таблица 1. Влияние наличия тонкомолотой барийсодержащей добавки на относительную потерю массы образцов при нагревании

Возраст образцов, сут.	Относительная потеря массы образцов		
	Температура, °C	Без ТБД, %	С 18 % ТБД, %
2	200	4,7	4,8
	400	7,8	7,5
	600	12,0	10,9
	800	15,5	14,2
	1000	16,4	15,0
7	200	4,0	5,4
	400	7,6	8,5
	600	11,6	12,2
	800	17,5	15,4
	1000	19,1	16,3
14	200	4,3	5,5
	400	8,1	8,8
	600	12,4	12,6
	800	17,3	16,6
	1000	18,8	17,8
28	200	4,4	5,2
	400	8,3	8,7
	600	13,3	12,5
	800	18,4	17,5
	1000	20,2	18,5

**Рис. 1.** Кривые изменения линий теплового потока ДСК

материала подробно описан в работе [2]. Образцы, содержащие 18% ТБД от массы вяжущего, и контрольные образцы исследовались помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в возрасте 2, 7, 14 и 28 суток в диапазоне температур от 0 до 1000 °С. ДСК используется для изучения физических или химическими процессов, происходящих в материале в зависимости от температуры. Результаты исследования приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

По полученным результатам видно, что для любого возраста образцов, характерна более активная потеря массы при наличии ТБД в составе композиции в диапазоне температур от 0 до 400–600 °С. Однако при увеличении температуры от 400–600 до 1000 °С наблюдается изменения ха-

рактера массопотерь в сторону более активной потери массы образцов, полученных без использования ТБД.

Характер изменения линий теплового потока указывает на то, что в изученном диапазоне температур все физико-химические процессы в исследуемых материалах протекают при одинаковых температурах, что связано с химической стабильностью баритового сырья. Известно, что приблизительная температура начала плавления сульфата бария составляет около 1580 °С [3].

Таким образом установлено, что полученный барийсодержащий ячеистый материал может быть применён, в качестве конструкций подверженных воздействию высоких температур без потери эксплуатационных качеств.

Список литературы

1. Королев Е. В., Прошин А. П., Баженов Ю. М., Соколова Ю. А. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы. – М.: Изд-во «Палеотип», 2006. – 272 с.
2. Новиков Н. В. // Материалы XXII Международной научно-практической конференции

студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. – Томск, 2022. – С. 124–126.

3. Рабинович В. А., Хавин З. Я. «Краткий химический справочник». – Л.: Химия, 1977. – С. 55.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЩЕЛОЧИ ИЗ СОЛИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Е. Н. Носова, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. И. Заболоцкий

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет
Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, nosova.el@inbox.ru

Биполярный электродиализ занимает особое место среди электромембранных технологий. Биполярная мембрана, входящая в состав мембранного пакета, под действием электрического тока может генерировать протоны и гидроксил-ионы. Многие годы биполярный электродиализ используется для получения кислот и щелочей из соответствующих солей, однако, целевым продуктом, как правило, является кислота.

Существует несколько факторов ограничивающих получение высокочистых и высококонцентрированных щелочей. Во-первых, биполярные мембраны, содержащие в своей матрице слабокислотные фиксированные группы, при попадании в кислую среду теряют обменную емкость. Во-вторых, в ходе процесса происходит диффузия кислоты через биполярную мембрану

в тракт щелочи, что не только снижает конечную концентрацию получаемого основания, но и приводит к ее загрязнению.

Предлагается в качестве исходного раствора использовать соль угольной кислоты, что позволяет убрать контакт биполярная мембрана – кислота.

Лабораторная ячейка представляет 5 парных камер, состоящих из: биполярной мембраны марки МБ-3, анионообменной мембраны МА-41 и катионообменной мембраны МК-40 ООО ОХК «Щекиноазот», Россия. Растворы Na_2SO_4 и NaOH с концентрациями 0,05 моль-экв/л и 0,1 моль/л, соответственно, подаются в кислотных и щелочной тракт аппарата. Раствор Na_2CO_3 с концентрацией 0,5 моль-экв/л циркулирует в солевом тракте (рис. 1а).

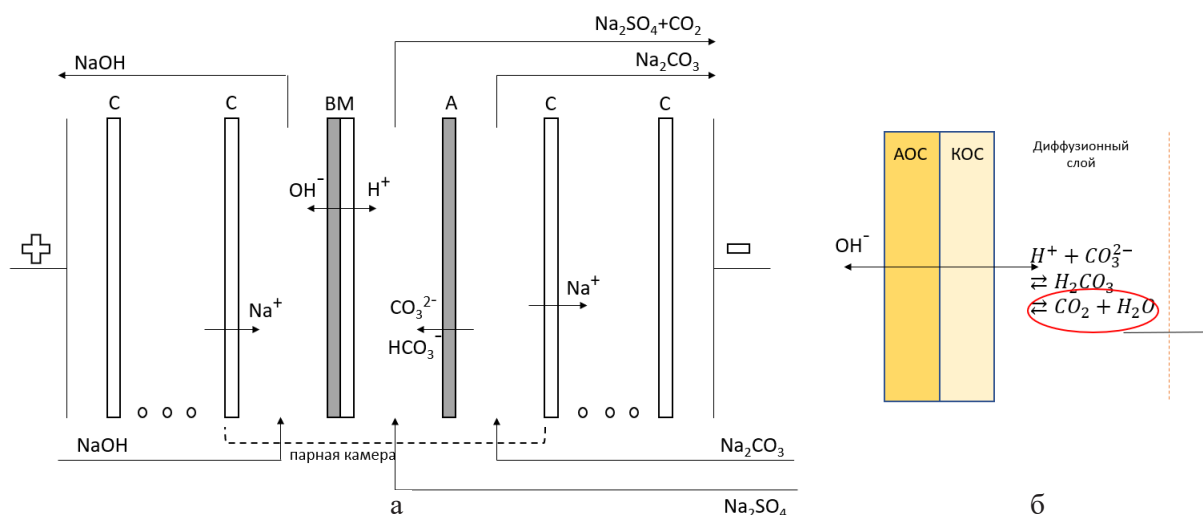


Рис. 1. Схема работы аппарата (а) и реакции протекающей в кислотном тракте (б)

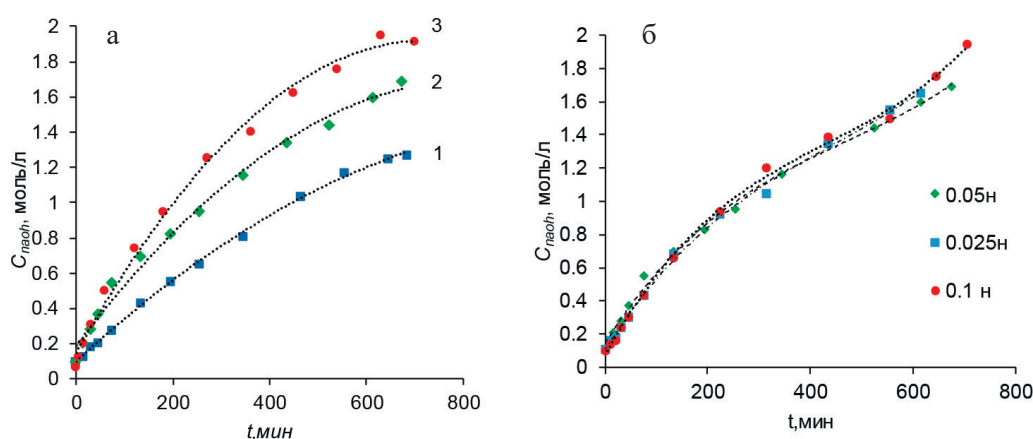


Рис. 2. Изменение концентрации гидроксида натрия от времени процесса при различных плотностях тока (а): 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²; при различных концентрациях Na₂SO₄ в кислотном тракте (б)

Под действием электрического тока карбонат ионы из солевой камеры мигрируют в кислотную камеру. В ходе электрохимической реакции в диффузионном слое биполярной мембраны образуется углекислый газ, который выдувается из системы (рис. 1б). Данный подход позволяет поддерживать нейтральным рН в кислотном тракте и предотвратить накопление кислоты.

Получены концентрационные зависимости гидроксида натрия от времени протекания процесса при различных плотностях тока (рис. 2а) и концентрациях сульфата натрия в кислотной камере (рис. 2б) при плотности тока 2 А/дм².

Показано, что увеличение плотности тока усиливает электромиграцию ионов и генерацию H⁺/OH[−] ионов на биполярной мембране, соответственно, концентрация NaOH также увеличивается (рис. 1а).

Увеличение концентрации Na₂SO₄ не приводит к значительному повышению получаемых конечных концентраций гидроксида натрия (рис. 2б). Увеличение концентрации сульфата натрия снижает удельные энергозатраты с 6,9 до 3,8 кВт·ч/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда, проект № 22-13-00439.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ОРТОРОМБИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

SrLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)

Е. А. Остапчук, М. В. Григорьев, А. А. Кислицина, Н. А. Алексеева

Научный руководитель – к.х.н., профессор А. В. Русейкина

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6, adeschina@mail.ru

Четверные медные халькогениды, содержащие в своем составе так же щелочноземельные и редкоземельные элементы находят применение в качестве высокотемпературных термоэ-

лектрических материалов, полупроводников, оптических и магнитных материалов [1].

В данной работе четверные селениды SrLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$) были получены в виде порошков методом восстановительного се-

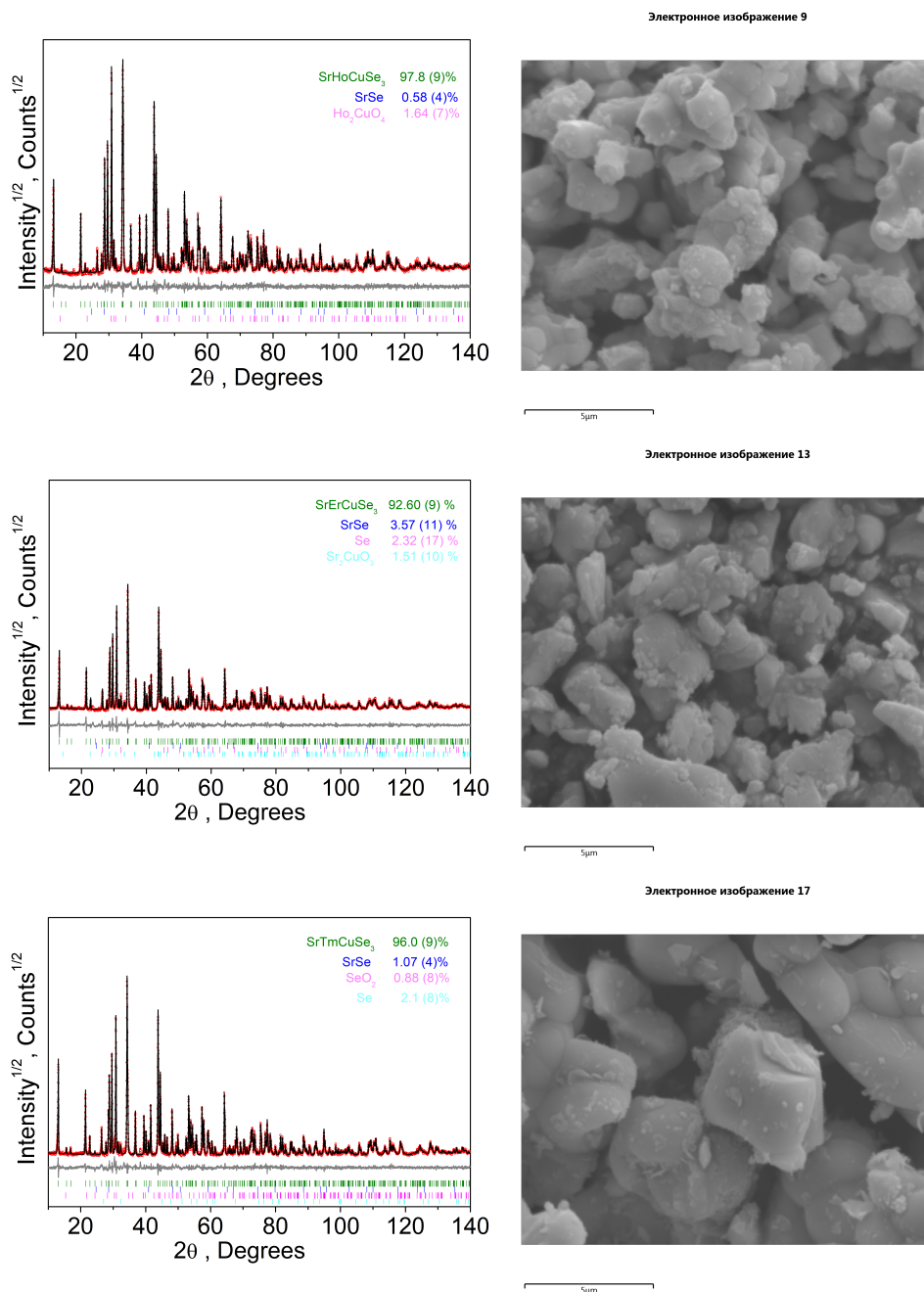


Рис. 1. Дифрактограммы образцов и РЭМ изображения соединений SrLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)

Таблица 1. Кристаллографические параметры образцов SrLnCuSe_3

	SrHoCuSe_3	SrErCuSe_3	SrTmCuSe_3
Пространственная группа	$Cmcm$	$Cmcm$	$Cmcm$
Структурный тип	KZrCuS_3	KZrCuS_3	KZrCuS_3
Z	4	4	4
a (Å)	4,0795(0)	4,0725(1)	4,0662(0)
b (Å)	13,4824(2)	13,4842(2)	13,4701(1)
c (Å)	10,5254(1)	10,4944(1)	10,4596(1)
V (Å ³)	578,91(1)	576,29(1)	572,90(1)
D_{calc} (g cm ⁻³)	6,344	6,399	6,457
R факторы	$R_{\text{wp}} = 5,41$	$R_{\text{wp}} = 7,15$	$R_{\text{wp}} = 5,71$
	$R_p = 4,16$	$R_p = 5,24$	$R_p = 4,25$
	$R_B = 1,38$	$R_B = 1,38$	$R_B = 1,38$
	$\chi^2 = 1,90$	$\chi^2 = 2,65$	$\chi^2 = 2,07$

ленидирования. Данный метод по сравнению с флюсовым методом и сплавлением простых селенидов значительно сокращает время реакции и увеличивает выход основной фазы [1].

Рентгенофазовый анализ SrLnCuSe_3 (Ln=Ho, Er, Tm) проведен при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник, Санкт-Петербург, Россия) (Cu-K α -излучение, графитовый монохроматор). Размер шага 2 θ составлял 0,02°, экспозиция 20 с. Параметры решетки определяли по про-

грамме ИТО, а кристаллические структуры уточняли по методу Ритвельда, который выполняли с помощью TOPAS 4.2. Кристаллографические параметры образцов SrLnCuSe_3 представлены в таблице 1, дифрактограммы и изображения РЭМ на рисунке 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Список литературы

1. Grigoriev M. V., Solovyov L. A., Ruseikina A. V., Aleksandrovsky A. S., Chernyshev V. A., Velikanov D. A., Garmonov A. A., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Shestakov N. P., Matigorov A. V., Volkova S. S., Ostapchuk E. A., Kertman A. V., Schleid T., Safin D. A. // *Int. J. Mol. Sci.*, 2022. – 23. – 1503.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

О. Д. Панина, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Отделения ядерно-топливного цикла Ю. В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, odp4@tpu.ru

Сорбционные свойства SiO_2 , используемого во многих отраслях, таких как производства резин, огнеупоров, катализаторов, бетонных изделий и др. [1, 2], сильно взаимосвязаны с удельной поверхностью, из чего следует, что изучение

влияния параметров осаждения на ее величину является актуальной темой.

Целью работы являлось получение SiO_2 из жидкого стекла с развитой удельной поверхностью при изменении условий осаждения.

Таблица 1. Зависимость величины удельной поверхности SiO_2 от концентрации осадителя

$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \%$	10	20	30	40	50
$S, \text{см}^2/\text{г}$	28471	18496	15215	13297	12738

Таблица 2. Влияние температуры проведения процесса на величину удельной поверхности SiO_2

Температура, $^{\circ}\text{C}$	20	40	60	80
$S, \text{см}^2/\text{г}$	25588	32424	39047	71309

В соответствии с [3] при получении SiO_2 из силикатных растворов используют CO_2 , H_2SO_4 и HCl . При проведении экспериментов в качестве осаждающего реагента в следствие дешевизны и большей доступности была использована серная кислота.

В данной работе было изучено влияние концентрации осаждающего реагента, температуры осаждения и pH окончания осаждения на величину удельной поверхности.

В ходе получения SiO_2 в емкость с жидким стеклом при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляли кислоту. Сигналом окончания процесса осаждения являлась величина pH, после чего осуществлялось фильтрование, затем промывка большим количеством воды, далее производилась сушка полученного осадка в муфельной печи на протяжении 1 часа при температуре 300°C .

Для определения взаимосвязи концентрации осадителя с величиной удельной поверхности использовалась кислота концентрацией 10, 20, 30, 40 и 50 вес. %. Полученные зависимости представлены в таблице 1.

По данным таблицы 1 делаем вывод, что удельная поверхность SiO_2 уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты, что можно объяснить тем, что при высоких концентрациях осадителя SiO_2 моментально образует осадок в виде крупных хлопьев, при этом не происходит равномерного распределения кислоты по объему раствора.

Для изучения влияния температуры проведения процесса была выбрана концентрация кислоты 10 %. Опыты проводились при повышении температуры раствора: 20, 40, 60 и 80°C . Результаты занесены в таблицу 2.

Из таблицы 2 следует, что величина удельной поверхности увеличивается с увеличением температуры раствора. Объясняется это увеличением температуры, с увеличением температуры скорость образования зародышей также растет, при этом быстрота перемешивания препятствует их дальнейшему росту.

Кроме того, был осуществлен эксперимент, которым pH осаждения был понижен до 2, тогда как в других опытах считалось, что достаточным для прекращения осаждения является $\text{pH} = 7-9$. При 80°C удельная поверхность довольно увеличилась, что согласно [3] связано с повышением кислотности. Кислая среда позволяет в большей степени удалить натрий из силикатных олигомеров жидкого стекла.

В ходе работы выяснено, что удельная поверхность SiO_2 возрастает с понижением концентрации осаждающего реагента и pH раствора, с повышением температуры процесса удельная поверхность также увеличивается. Наиболее подходящими условиями для получения развитой удельной поверхности определены следующие параметры: концентрация H_2SO_4 – 10 %, температура процесса – 80°C , pH окончания процесса осаждения – 2.

Список литературы

1. Р. Айлер. Химия кремнезёма: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
2. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
3. Бочевская Е. Г. Осаждение аморфного диоксида кремния из силикатных растворов, полученных после переработки минеральной высококремнистой руды [Текст] / Е. Г. Бочевская, З. Б. Каршигина, Э. А. Саргелова, З. С. Абишева // Вестник науки и образования, 2017. – № 12. – С. 18–23.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩЕГОСЯ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Ю. В. Пасечников¹, Н. В. Тихонов²

Научный руководитель – к.т.н, доцент ИШНПТ В. В. Тихонов¹

¹Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, pasechnikov@tpu.ru

²Кузбасский государственный технический университет

650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28

Первые опыты по созданию и отработке технологий производства пористых заполнителей, к которым, в частности, относится аглопорит, приходится на 30-е годы XX века. Отрасль активно развивалась в 60–70-х годах, обеспечивая строительство качественными материалами, а наибольший выпуск в 3,5 млн. м³ был достигнут в 1989 г. Технология, за небольшими исключениями, была стандартной.

Гранулированную шихту, содержащую 10–15 % топлива (угля), спекали на агломерационной машине непрерывного или периодического действия, которая представляла собой конвейер, имеющий в основании колосниковую решетку из жаропрочной стали с бортами с обеих сторон. Под решеткой дымососом создавали разрежение для принудительного прососа воздуха через шихту, после чего инициировали процесс горения. При продвижении горячих газов сверху вниз гранулы последовательно высушивались, зажигались и спекались, а горячие газы подогревали нижележащие слои шихты, вследствие чего зона горения постепенно передвигалась к колосниковой решетке, вспучивая спекаемый материал за счёт давления образующихся внутри гранул газообразных продуктов. Верхние спекшиеся слои в это время несколько охлаждались просасываемым воздухом. Когда зона горения топлива доходила до колосниковой решетки и процесс агломерации завершался, полученный спекшийся аглопоритовый корж охлаждали, дробили и разделяли на фракции [1].

В условиях экономического кризиса 1990-х гг., спрос на пористые заполнители резко снизился. В настоящее время в России выпуск постепенно увеличивается, но пока не достиг и 20 % от объема выпуска 1989 года.

В настоящее время, по мнению авторов [2], имеются предпосылки к резкому увеличению производства пористых материалов, а именно:

- наличие больших объёмов техногенных отходов промышленности и энергетики, в первую очередь топливосодержащих;
- простая, легко автоматизируемая технология их получения;
- нехватка мелкого заполнителя в строительной индустрии России;
- при их производстве можно легко реализовать выпуск заполнителя определённого и постоянного фракционного состава, в то время как в технологии производства заполнителей путём дробления и отсева природных материалов это практически недостижимо.

В НОЦ Н. М. Кижнера была создана лабораторная установка периодического действия, принципиально отличающаяся от базовой технологии направлением движения фронта горения. Авторам представляется более оправданным направить поток газов не сверху вниз, как в базовой технологии, а снизу вверх, что, как минимум позволит снизить затраты на создание разрежения за счёт более естественного направления движения горячих газов.

Золошлаковые материалы различного состава, размолотые до прохода через сито 1 мм и сгранулированные совместно с 10 % (по массе) угля со связующим метилцеллюлозой, в виде гранул фракции 5–7 мм методом свободной засыпки загрузили в лабораторную установку, представляющую собой кварцевую трубу с сетчатым дном. Газовой горелкой инициировали процесс горения при принудительном прососе воздуха по направлению снизу вверх. После инициализации процесс шёл самопроизвольно, температура в нижней части установки составила около 750 °С, в верхней части 950 °С. После остывания до комнатной температуры прореагировавшие гранулы были извлечены и исследованы. Их кажущаяся плотность составила 1400 кг/м³, при открытой пористости 23,42 % и водопоглощении 16,67 %.

Проведенная серия исследований позволяет сделать вывод о практической возможности получения аглопорита из техногенных материалов

путём самоподдерживающегося термического синтеза в установке с принудительным прососом горячих газов по направлению снизу вверх.

Список литературы

1. Делицын Л. М., Кулумбеков Р. В., Рябов Ю. В., Петропавловская В. Б., Сульман М. Г. Перспективный метод утилизации золошлаковых отходов переменного состава на угольных электростанциях // *Экология и промышленность России*, 2021. – Т. 25. – № 9. – С. 18–23.
2. Абрамов А. К., Ефимов В. И. Производство заполнителей для лёгких бетонов из отходов углеобогащения // *Известия ТулГУ – Науки о Земле*, 2013. – Вып. 2. – С. 95–101.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ ФОРМИРУЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Е. Ю. Перунова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Н. Морозов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, perunova-el@mail.ru

Ключевым компонентом современных устройств оптоэлектроники являются прозрачные проводящие пленки (ППП) [1]. Одним из наиболее перспективных материалов для создания ППП являются нанонити (НН) серебра. При нанесении жидких дисперсий из НН Ag на подложки различной природы происходит формирования пленок с сетчатой структурой, что обеспечивает высокое светопропускание ($>80\%$) при низком поверхностном сопротивлении (5–40 Ом/кв) [2–3]. Существующие методы синтеза позволяют получать НН Ag с большим количеством примесей в виде наночастиц серебра другого форм-фактора. В связи с этим представляется актуальным разработка новых и совершенствование существующих методов для получения наночастиц Ag с регулируемой морфологией.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий сольвотермального синтеза на морфологию получаемых частиц Ag.

В результате проведенной работы установлен оптимальный состав исходного раствора для формирования НН Ag в сольвотермальных условиях: 0,05–0,07 моль/л AgNO_3 , 1 ммоль/л NaCl и 15 г/л поливинилпирролидон (ПВП). Показано, что выход за указанные интервалы приводит к образованию серебряных частиц с различным форм-фактором (рисунок 1).

Видно, что основными примесями являются частицы Ag сферической формы (0,1–1 мкм) и наностержни Ag диаметром до 1 мкм. Кроме того, наблюдается присутствие частиц кубической формы, которыми, вероятно, являются кристаллы NaCl и AgCl.

Установлено влияние температуры синтеза на морфологию получаемых частиц Ag. Показано, что при температурах ниже 110°C рост кристаллов Ag останавливается на стадии образования сферических зерен диаметром 5–7 мкм. В интервале температур $110\text{--}120^\circ\text{C}$ происходит формирование НН Ag диаметром 30–50 нм и длиной до 40 мкм с минимальным количеством примесей (рисунок 2а). При дальнейшем увеличении температуры отмечено увеличение скорости роста НН Ag. В то же время рост температуры приводит к деструкции ПВП, что осложняет его удаление (рисунок 2б).

Установлено, что оптимальная продолжительность сольвотермального процесса при температуре 120°C составляет 8 часов. Уменьшение продолжительности процесса приводит к увеличению количества примесей и формированию НН Ag меньшей длины.

В результате проведенной работы разработан метод сольвотермального синтеза, позволяющий получать наночастицы Ag с заданной морфологией и составом.

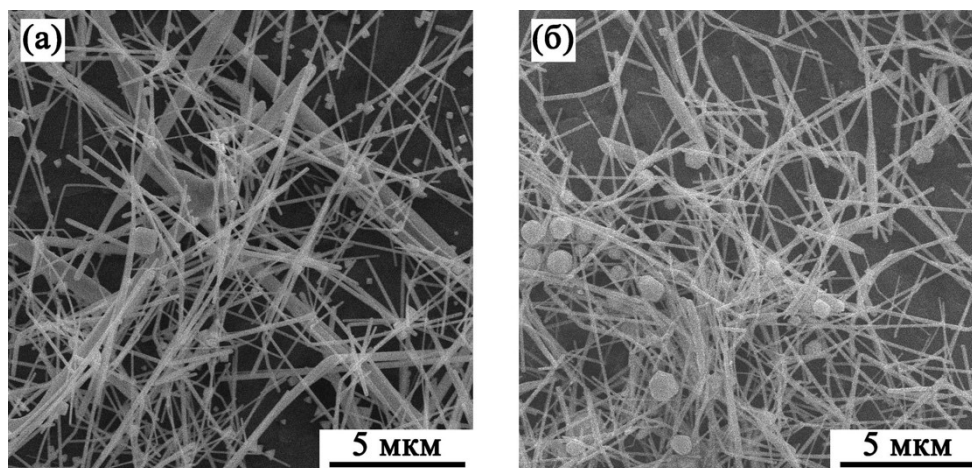


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ частиц Ag, полученных при различных условиях: (а) – 10 г/л ПВП; (б) – 3 ммоль/л NaCl

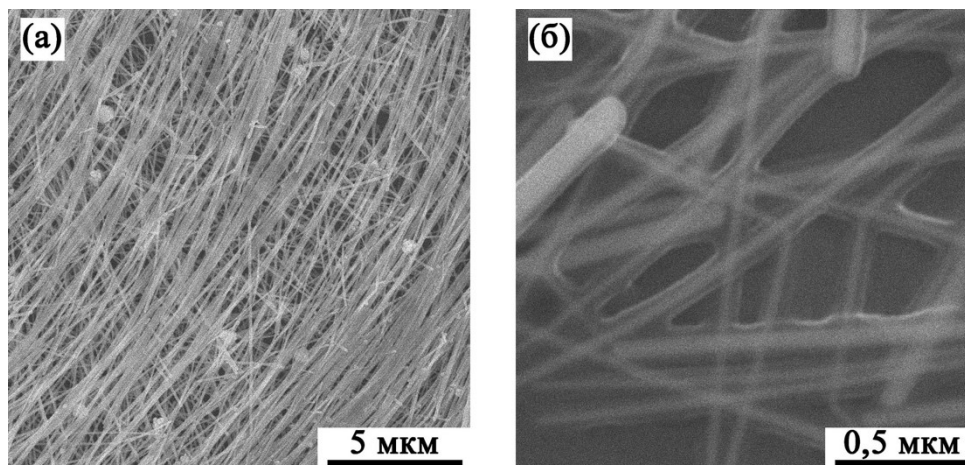


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов после отмывки при температуре синтеза: (а) – 120 °C; (б) – 140 °C

Список литературы

1. Lei B., Wang J., Du Y., Zhang K. // *Materials Research Express*, 2017. – V. 4. – № 7. – P. 1–9.
2. Li Y., Yuan X., Yang H. et. al. // *Materials*, 2019. – V. 12. – № 3. – P. 401–422.
3. Li Y., Yuan X., Yang H. et. al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. – V. 30. P. 8883–8891.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Е. А. Першин, Е. А. Фарберова, Н. Б. Ходяшев

Научные руководители – д.т.н., заведующий кафедрой «Химия и биотехнология» Н. Б. Ходяшев;
к.х.н., доцент кафедры «Химия и биотехнология» Е. А. Фарберова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, egorpershin96@gmail.com

Проблема нехватки сырья в производстве активированных углей ставит перед промышленностью задачи, связанные с поиском аль-

тернативных сырьевых источников. Одним из перспективных видов сырья является нефтяной кокс, представляющий собой продукт глубокой

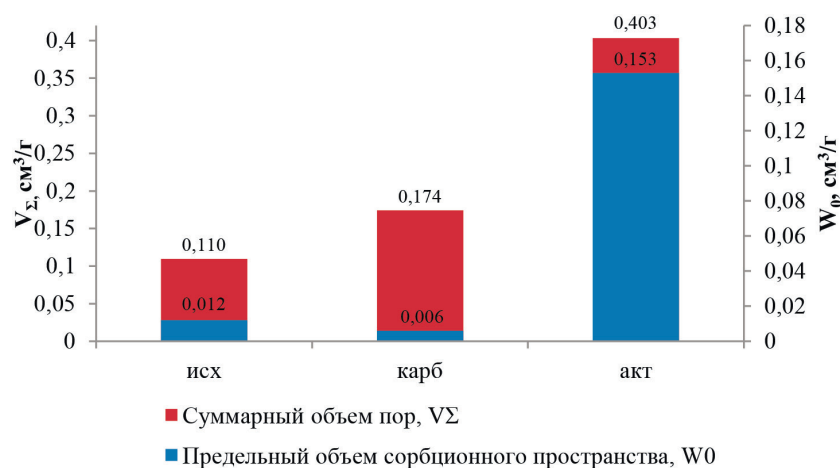


Рис. 1. Изменение объема пор при термической обработке нефтяного кокса

Таблица 1. Параметры пористой структуры

	Исх. н/к	Карб. н/к	Акт. н/к
Выход после карбонизации, %		76,1	
Выход после активации, %		36,1	
Суммарный выход, %		15,3	
Истинная плотность, г/см³	1,360	1,815	1,919
Кажущаяся плотность, г/см³	1,184	1,379	1,082
Пористость, %	12,98	24,04	43,60
Суммарный объем пор, см³/г	0,110	0,174	0,403
Площадь удельной поверхности по БЭТ, м²/г	4,08	2,43	259,70
Предельный объем сорбционного пространства, см³/г	0,012	0,006	0,153
Объем макропор, см³/г	0,098	0,168	0,250
Объем мезопор, см³/г	0,010	0,005	0,028
Объем микропор, см³/г	0,002	0,001	0,125

термической переработки нефтяных остатков [1, 2]. Важной задачей является исследование изменения пористой структуры в процессе термообработки нефтяного кокса в рамках технологии производства активированных углей.

В качестве исследуемого образца выбран нефтяной кокс с повышенным содержанием летучих веществ. Карбонизация нефтяного кокса проводилась при температуре 800 °С в течение 1 часа в режиме термического удара, активация – при температуре 900 °С в течение 1 часа в атмосфере перегретого водяного пара. Экспериментальные данные, характеризующие параметры пористой структуры исследуемого образца на разных этапах термической обработки, получены с помощью пикнометров Quantachrome UltraPyc 1200e, GeoPyc 1360 и анализатора сорб-

ции газов Quantachrome Nova 1200e. Результаты исследований приведены в таблице 1.

В процессе термической обработки увеличивается суммарная пористость образца нефтяного кокса. В то же время объем сорбционного пространства уменьшается при карбонизации, что может быть вызвано уплотнением углеродного скелета и перекрытием сорбционных пор. Увеличение суммарной пористости при карбонизации вызвано увеличением количества макропор.

Полученный в результате термической обработки нефтяного кокса активированный уголь обладает пористой структурой с долей микро-, мезо- и макропор 31 %, 7 % и 62 % соответственно, что позволяет использовать его в дальнейшем в процессах очистки водных сред от растворимых ароматических соединений.

Список литературы

1. Капустин В. М., Глаголева О. Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) // Нефтехимия, 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3–12.
2. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс // М.: Химия, 1966. – 264 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (II)-ИОНОМ НА СТРУКТУРНО-ДИСПЕРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

С. М. Писарев, Н. П. Иванов, Е. К. Папынов, А. О. Лембиков,
В. Ю. Майоров, А. Н. Федорец, Г. Д. Каспрук, Я. Г. Зернов
Научный руководитель – к.х.н. А. Н. Драньков

Дальневосточный федеральный университет

690922, Россия, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, L_E_T_O_V@mail.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – класс материалов, способных эффективно удалять тяжелые металлы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} из жидких сред посредством механизмов поверхностного комплексообразования, ионного обмена, осаждения [1, 2]. В наших предыдущих работах были изучены сорбционные свойства данных материалов по отношению к урану и цезию – опасным радионуклидам, установлено, что они являются эффективными сорбентами [3]. В настоящей работе было детально изучено влияния метода синтеза на структурно-дисперсные характеристики поверхности материалов.

Синтез СДГ осуществляли двумя методами – методом прямого осаждения гидроксидов цинка и алюминия действием $NaOH$, и методом обратного осаждения при капельном добавлении смеси солей Zn и Al к раствору

$NaOH$ и Na_2CO_3 . Модификацию осуществляли путем капельного прибавления к СДГ раствора ГЦФ (II) калия (соотношения реагентов $Zn^{2+}:Al^{3+}:[Fe(CN)_6]^{4-} = 16:8:1$). Образцы промывали дистиллированной водой и сушили 24 часа при $100^\circ C$. Образцы были охарактеризованы с помощью метода РФА, дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, США), методом РЭМ, прибор CrossBeam 1540 XB (Carl Zeiss, Германия), и методом низкотемпературной газовой адсорбции N_2 , прибор Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США).

На рис. 1 представлены рефлексы РФА. Наблюдаются характерные пики $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$, а при модификации материала ГЦФ (II) калия также появляются характерные пики смешанного ГЦФ (II) калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, что говорит о формировании

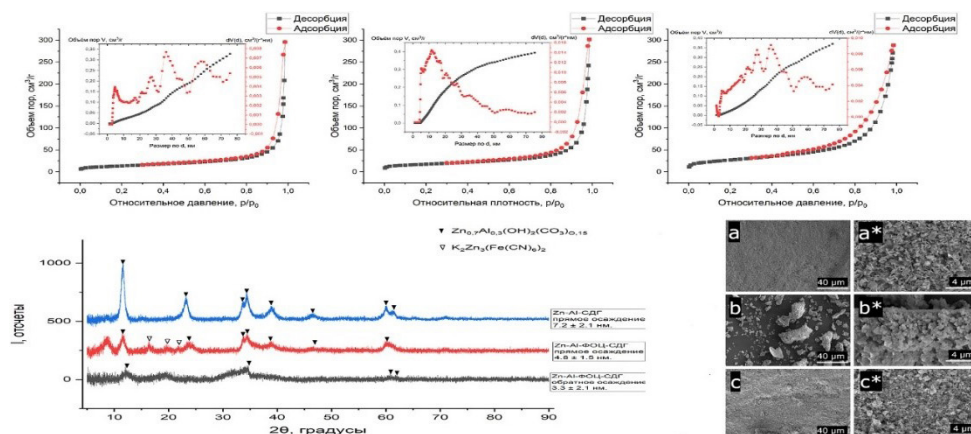


Рис. 1. Физико-химические характеристики материалов

композитного материала. При получении материала методом обратного осаждения наблюдали уменьшение среднего размера кристаллитов, определяемого по формуле Шеррера.

На рис. 1, кроме этого, представлена низкотемпературная газовая адсорбция. При модификации образцов ГЦФ (II) калия наблюдается увеличение значения площади удельной поверхности, определяемой по методу БЭТ, как и при использовании метода обратного осаждения. На DFT видно, что у материалов, полученных методом прямого осаждения, структура представлена мезо- и макропорами, а у полученных методом обратного осаждения, только мезопорами диаметром 12 нм.

Список литературы

1. Celik A., Baker D. R., Arslan Z. et al. // *Chemical Engineering Journal*, 2021. – V. 426.
2. E. S. Behbahani, K. Dashtian, M. Ghaedi. // *J Hazard Mater*, 2021. – V. 410.
3. Иванов Н. П., Колодезников Э. С., Папынов Е. К., Драньков А. Н. // *Материалы V Международной конференции с элементами научной школы*, 2022. – С. 33–35.

РАЗРАБОТКА ОТБЕЛИВАЮЩЕЙ ЗЕМЛИ ДЛЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ТРЕПЕЛА ЗИКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С. А. Подогов, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sap39@tpu.ru

Минеральные сорбенты являются перспективным материалом ввиду своей низкой стоимости, высокой сорбционной эффективности, а также экологичности. На данный момент в странах СНГ для отбелики преимущественно используют дорогостоящие импортные сорбенты Tonsil 210 FF (Германия), Taiko ALPHA 1 G (Малайзия). По этой причине актуальным является создание отечественных отбелочных глин на основе доступного минерального сырья. В качестве подобного сырья был выбран трепел Зикеевского месторождения. Уже известны применения данной опаловой осадочной породы для сорбции катионов тяжелых металлов и нефтепродуктов [1].

Цель работы – разработка сорбента для адсорбционной рафинации растительных масел на основе трепела Зикеевского месторождения.

Модифицирование трепела проводилось с помощью подбора фракционного состава. Для разбиения сырья на фракции использовалось вибросито с ситами различных диаметров: 30, 60,

Также на рис. 1 показаны снимки поверхности образцов, полученные методом РЭМ. Морфология поверхности синтезированных образцов представлена наноразмерными слоистыми образованиями, имеющими глобулярную форму. При получении Zn Al ФОЦ СДГ методом обратного осаждения наблюдается значительное уменьшение размера слоистых образований и увеличение общей дисперсности материала.

В ходе выполнения работы было исследовано, что различный синтез материалов оказывает влияние на их структурно-дисперсные характеристики, показано, что получение материала методом обратного осаждения повышает его сорбционные характеристики

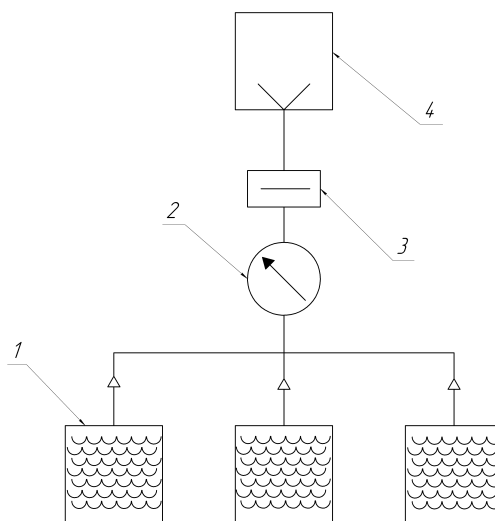


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – лабораторный стакан с крышкой на магнитной мешалке с подогревом; 2 – манометр; 3 – вакуумная ловушка; 4 – вакуумный насос

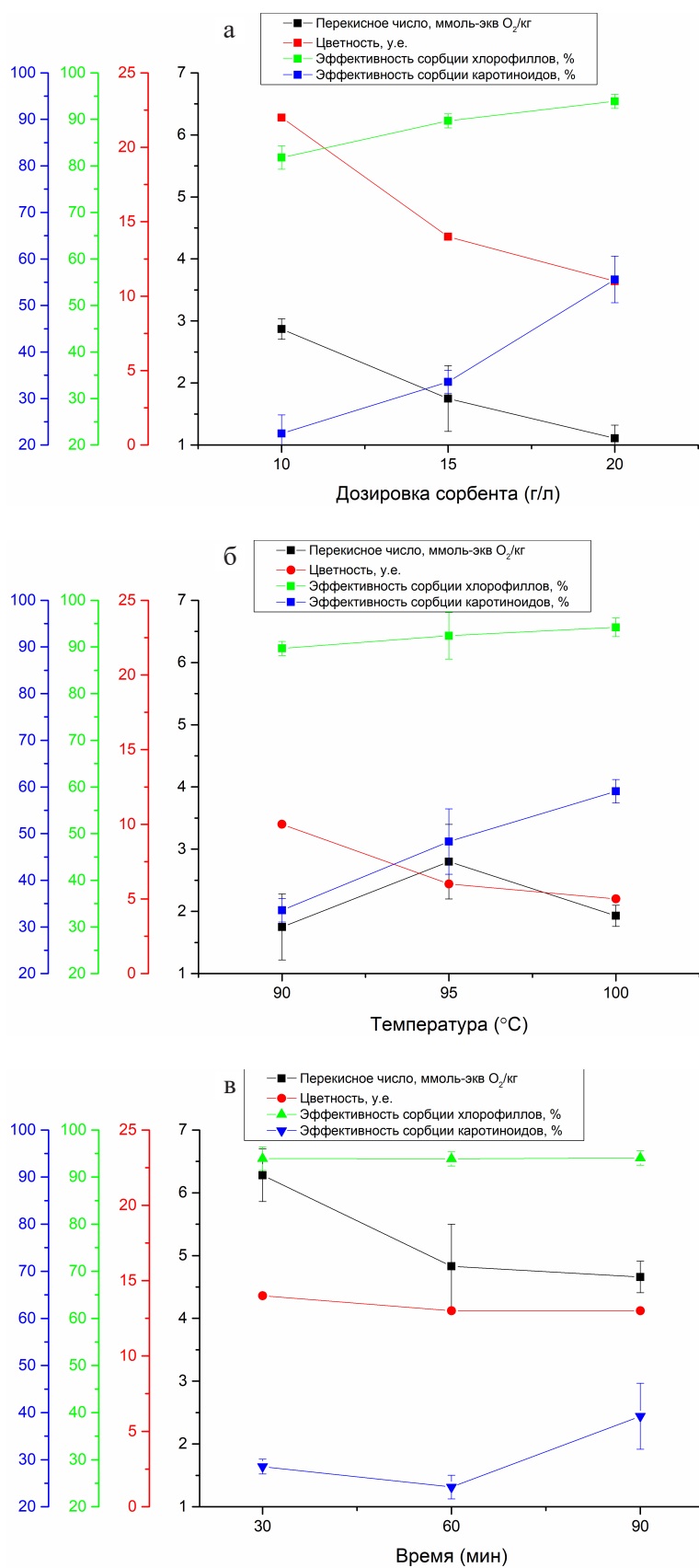


Рис. 2. Графики зависимостей показатели масла от технологических параметров: (А) зависимость от дозировки сорбента; (Б) зависимость от температуры; (В) зависимость от времени сорбции

90, 150 и 200 мкм. Фракционный состав подбирался на основе отбелочной земли Tonsil 210 FF (Германия).

В производстве при адсорбционной рафинации учитывают: температуру, давление, время сорбции, намывку сорбента на фильтр и дозировку отбелочной глины. Для имитации производственных процессов была собрана лабораторная установка (рисунок 1).

Сорбция проводилась на нейтрализованном рапсовом масле компании ООО «Армиз» (г. Новосибирск). Влияние дозировки сорбента и времени сорбции исследовались при 90 °С, время сорбции – 30 мин. Влияние температуры исследовалось с дозировкой сорбента в 15 г/л, время сорбции – 30 мин. После опытов осуществлялся контроль качества масла по двум параметрам:

цветность [2], перекисное число [3]. Также определялась эффективность сорбции хлорофиллов и каротиноидов [4] на спектрофотометре Agilent Cary 60. Данные о контроле качества приведены на рисунке 2.

Из представленных данных можно сделать вывод, что модифицированный с помощью подбора фракционного состава трепел имеет высокие сорбционные способности к примесям и пигментам в растительных маслах. Однако в пищевой промышленности адсорбционная рафинация некоторых видов растительных масел проводится при более низких температурах. Дальнейшая работа будет заключаться в дополнительной активации сорбента, которая будет направлена на энерго- и ресурсосбережение предприятий.

Список литературы

1. Юрмазова Т. А. и др. Адсорбция нефтепродуктов и неорганических ионов на минеральном сорбенте // Известия Томского Политехнического Университета Инжиниринг Георесурсов, 2018. – Т. 329. – № 5.
2. ГОСТ 5477-2015. Масла растительные. Методы определения цветности.
3. ГОСТ 26593-85. Масла растительные. Метод измерения перекисного числа.
4. Pohndorf R. S., Cadaval T. R. S., Pinto L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching // J. Food Eng., 2016. – V. 185. – P. 9–16.

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНО-СЕО₂

И. В. Пономарев¹, А. Д. Артемова^{1,2}, А. М. Афзал¹

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. А. Трусова¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 49, imet@imet.ac.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская, д. 9, pochta@muctr.ru

Композиты графен-СеО₂ благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств графена и нано-СеО₂, обладают большим потенциалом для производства электродов литий-ионных батарей и суперконденсаторов, антикоррозионных покрытий, (фото)катализаторов и газовых сенсоров [1]. В представленной работе исследовано формирование структуры нанокompозита графен-СеО₂ в ходе разработанного в ИМЕТ РАН способа синтеза, сочетающего в себе золь-гель и сонохимический методы [2]. Особенность синтеза заключается в следующем: церий-содержащий золь соединяли с графеновой суспензией, полученной в подкисленной эмульсии N,N-диметилоктиламин-вода (ДМО-

А-вода), и полученный коллоид подвергали термообработке в печи на воздухе.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была последовательно изучена морфология ксерогеля-интермедиата, полученного при 350 °С, и окончательного продукта – окристаллизованного при 500 °С порошка композита. По данным ПЭМ (Рис. 1а–в), отчетливо видно, что ксерогель состоял из агломератов с размерами 40–70 нм, включающих дискретные частицы с размерами 2–7 нм. При этом внутри агломератов практически все частицы имели одинаковые размеры и были разделены прозрачными прослойками толщиной не более 2 нм. Темнопольное изображение также показывает

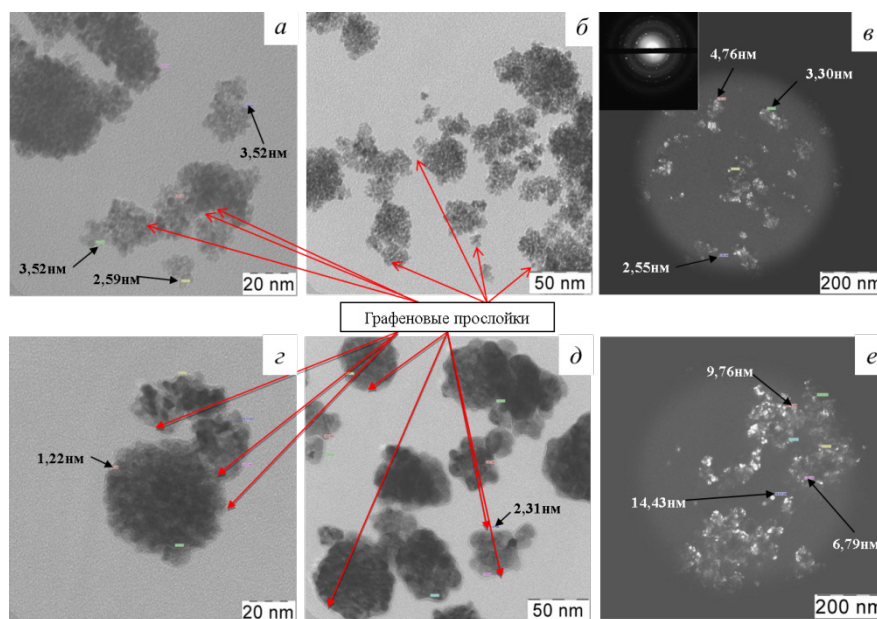


Рис. 1. Данные ПЭМ для ксерогеля (350 °C) (а–в) и окристаллизованного при 500 °C композита графен- CeO_2 (г–е)

наличие в составе агрегатов дискретных частиц с размерами 2–7 нм (Рис. 1в). Дифракция электронов во вставке на Рис. 1в показывает, что частицы порошка образованы разноориентированными листами графена и наночастицами фазы CeO_2 .

Данные ПЭМ для полученного при 500 °C окристаллизованного композита (Рис. 1г–е) показывают, что повышение температуры термообработки не приводит к увеличению размеров агрегатов. Темнопольное изображение (Рис. 1е) показывает, что размеры кристаллитов внутри этих образований увеличиваются до 8–14 нм, причем толщина прослоек между кристаллитами ~1,22 нм сохраняется (Рис. 1г).

На основании полученных результатов можно сделать выводы о том, что центры кристаллизации CeO_2 зарождаются на листах графена, где при последующей термообработке кристаллизуется нано- CeO_2 . Графен ориентирует части-

цы золя на своей поверхности и контролирует рост кристаллитов в ходе разложения комплексного геля-интермедиата. При этом разложение каждой аморфной частицы происходит изолированно, что и обеспечивает повышенную дисперсность CeO_2 в составе композита по сравнению с чистым CeO_2 , полученным из того же золя.

Листы графена также ограничивают рост аморфных металлсодержащих частиц, предшественников кристаллитов CeO_2 , которые изолированно диспергированы в матрице графеновых листов (Рис. 1а и 1г). На основании полученных результатов предложен механизм формирования гибридной структуры на основе бескислородного графена и нано- CeO_2 , подкрепленный результатами EELS-анализа, КРС-спектроскопии и РФА.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-01176-23-00.

Список литературы

1. Nemati F., Rezaie M., Tabesh H. et al. // *Environmental Research*, 2022. – 208. – 12 p.
2. Пономарев И. В., Трусова Е. А., Афзал А. М. // *Физика и химия обработки материалов*, 2022. – 5. – С. 53–62.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. Е. Попова, К. В. Скирдин

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пр. Ленина 30, aer20@tpu.ru

Важным аспектом технологии синтеза пористых стеклокомпозитов типа пеностекла, является соответствие выбранного температурного режима физико-химическим превращениям в композиции [1].

Однозначное описание физико-химических процессов возможно за счет создания модели по результатам применения чувствительных методов анализа, например, термогравиметрического (ТГ). В работе использован термогравиметрический анализ для разработки технологии пористого стеклокомпозита на основе маршалита (М) и микрокремнезема (Мк) по одностадийной щелочной технологии.

Цель работы – определение температурного режима синтеза пористого стеклокомпозита типа пеностекла по одностадийной щелочной технологии по результатам моделирования физико-химических процессов на основе данных термогравиметрического анализа.

Термогравиметрические кривые для композиций на основе маршалита и микрокремнезема с различной концентрацией раствора NaOH (рисунок 1) можно условно разделить на 3 участка.

Каждому участку соответствует определённая температура: T_1 – температура начала потери массы; T_2 – температура окончания потерь массы на втором участке; T_3 – температура завершения процесса силикатообразования. Все исследованные составы соответствуют соотношению $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5,7$, с 30 % заменой М на Мк, изменяется лишь концентрация раствора NaOH, через изменение количества воды в композиции.

На основании данных термогравиметрического анализа (рисунок 1) установлено, что с увеличением концентрации раствора NaOH увеличиваются температуры T_1 , T_3 ; уменьшаются потери массы Δm_2 и Δm_3 , а температура T_2 не изменяется. Установленная зависимость увеличения T_1 при увеличении концентрации раствора NaOH связана с образованием меньшего количества воды в свободной форме (чем меньше воды в свободной форме тем при более высоких температурах начинается процесс удаления влаги). При большей концентрации раствора NaOH так

же образуется менее водные кристаллогидраты ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) с меньшим количеством структурированной на их поверхности воды (pH_2O), что приводит к уменьшению потери массы Δm_2 обусловленной удалением сначала структурированной воды и далее дегидратацией кристаллогидратов. Что приводит к уменьшению количества вторично сорбированной воды (pH_2O) на поверхности дегидротированного силиката натрия, соответствующего потери массы Δm_3 . Вторичной сорбции наиболее вероятно подвержена преимущественно вода, находящаяся в кристаллогидратах и удаляемая при более высоких температурах, соответственно потеря массы Δm_3 определяется водностью кристаллогидратов силиката натрия.

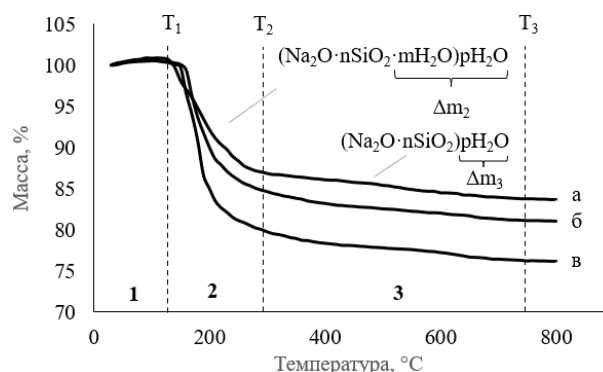


Рис. 1. Термогравиметрические кривые композиций на основе маршалита, микрокремнезема и раствора NaOH различной концентрации, масс. %: а – 60; б – 50; в – 40

В результате обобщения данных о протекающих физико-химических превращениях разработан режим нагревания, обеспечивающий сохранение выраженной пористой структуры: сушка при температуре $T_2 = 220^\circ\text{C}$ (30 минут) с последующим нагревом при 850°C (30 минут).

При синтезе без сушки при температуре вспенивания материал теряет пористую структуру, благодаря большой потери массы (Δm_2). В случае, когда вспенивание шихты происходит за счет небольшого количества воды Δm_3 , образуется равномерно пористая структура.

Список литературы

1. Skirdin K. V., Miskovets A. Yu., Kazmina O. V. *Influence of silica fume on the production process and properties of porous glass composite* //

Chemchemtech, 2023. – V. 66. – № 1. – P. 84–92.

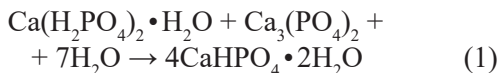
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Ю. Р. Рассолова, А. М. Мурашко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Я. Ю. Филиппов

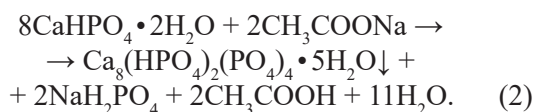
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73, rassuliya555@gmail.com

Наиболее перспективно в области регенеративной медицины создание материалов с приемлемыми механическими характеристиками, которые со временем растворяются во внутренней среде организма, способствуя росту нативной костной ткани. Особый интерес представляют реакционно-связанные материалы (PCM), которые сочетают в себе высокую растворимость, характерную для цементов и высокую прочность, свойственную керамике. В данной работе в качестве основы для реакционно-связанных материалов был выбран октакальциевый фосфат (ОКФ), который оказывает стимулирующее воздействие на образование костной ткани, а также является прекурсором при формировании костного апатита. Таким образом, данная работа направлена на получение и исследование реакционно-связанных материалов на основе ОКФ.

Для синтеза ОКФ использовали двухстадийный подход. На первой стадии в ходе реакции (1) синтезировали брушит из смеси β -ТКФ и МКФМ, которую спрессовывали в цилиндры, а затем помещали в воду на 24 часа.



Затем для получения ОКФ брушит подвергли гидролизу на протяжении 1 дня, 3 дней, 7 дней и 14 дней в ацетатном буфере при pH = 7,5 и температуре 40 °C, pH = 7 и 50 °C, pH = 6,5 и 60 °C (2).



На рис. 1 представлены зависимости содержания ОКФ от температуры и времени синтеза в полученных образцах. Данные рентгенофазо-

вого анализа подтверждают, что образовавшиеся на ранних этапах синтеза брушит и монетит полностью конвертируются в ОКФ, причем с увеличением температуры данный процесс осуществляется быстрее.

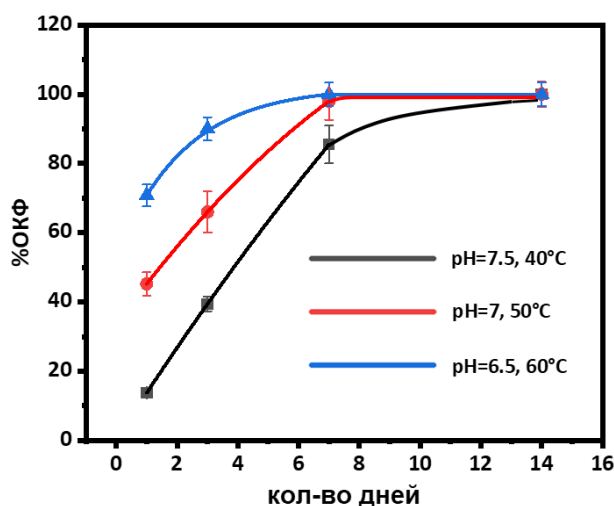


Рис. 1. Зависимость содержания ОКФ в PCM в зависимости от времени синтеза

По данным растровой электронной микроскопии, образовавшиеся кристаллиты брушита и ОКФ обладают пластинчатой морфологией. Для брушита размер частиц достигает 5 мкм, в то время как для ОКФ размер представлен частицами субмикронного размера.

Предел прочности для брушитового материала и материала на основе ОКФ составил $10,7 \pm 2,6$ МПа и $6,3 \pm 1,0$ МПа соответственно, что достаточно для медицинского применения. Модуль Юнга: $1,1 \pm 0,3$ ГПа и $0,7 \pm 0,1$ ГПа, что не превышает жесткость костной ткани – 1–20 ГПа, следовательно, материалы не будут экранировать механическую нагрузку.

Значения рН, формируемого обоими материалами в растворе лежит в допустимом для биологического применения диапазоне (6–8,5). Исследование растворимости в трис-буфере при рН = 7,4 показало меньшее значение рСа для брушитового образца, что согласуется с его большей растворимостью. По данным растровой электронной микроскопии на поверхности РСМ на основе брушита и РСМ на основе ОКФ после 72-х часовой выдержки в растворе $5 \times \text{SBF}$ при 37,7 °С образуются мелкие кристаллы гидроксиапатита, что свидетельствует о высокой биоактивности получаемых образцов.

Определение цитотоксичности изучаемых материалов было проведено с помощью сокультивирования первичной культуры стромальных клеток. При окраске на PI-маркер уже после 24-х часов после посева клеток было обнаружено, что количество живых клеток на поверхности ОКФ больше, чем на поверхности брушита, что свидетельствует о меньшей токсичности данного материала.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-79-10210.

СИНТЕЗ ПЛЁНОК MgF_2 МЕТОДОМ МОСVD ИЗ ФТОРИРОВАННОГО РАЗНОЛИГАНДНОГО ПРЕКУРСОРА

Э. А. Рихтер

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. С. Викулова

Новосибирский государственный университет

630090, e.rikhter@g.nsu.ru

Тонкие плёнки MgF_2 представляют большой интерес для промышленности, благодаря уникальному сочетанию электронно-оптических свойств и высокой устойчивости к внешним воздействиям. Рассматривают потенциал применения MgF_2 в качестве эмиссионных слоёв для улучшения рабочих характеристик современных электронных умножителей. Перспективным способом синтеза таких плёнок является химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (МОСVD). В настоящее время в рамках этого метода используют не содержащее фтор соединения магния и дополнительный фторирующий агент (HF , TaF_5 , TiF_4) [1] – токсичные и/или дорогостоящие вещества.

В настоящей работе протестирован альтернативный подход – осаждение MgF_2 из фторированного комплекса магния и удобного со-реагента, например кислорода. В качестве прекурсора для такого процесса выбран высоколетучий $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2]$ (hfac – гексафторацетилацетонат-ион, tmeda – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин), ранее успешно применявшийся для осаждения MgO [2].

Проведены несколько серий экспериментов по МОСVD-осаждению в проточном режиме на кварцевые и кремниевые (100) подложки (газ-носитель – Ar, газ-реагент – O_2), время эксперимента 30–60 мин, давление пара прекурсора

0,05 Торр, общее давление в реакторе – 1 Торр. Полученные плёнки исследованы методами РФА, сканирующей ($\lambda = 200\text{--}1200$ нм) и лазерной эллипсометрии ($\lambda = 632,8$ нм). Морфология и толщина плёнок на кремниевых подложках установлены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), состав – с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и спектроскопии комбинационного рассеяния. Для образцов на кварцевых подложках записаны спектры поглощения в области 200–1200 нм. Измерены коэффициенты вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) в диапазоне энергий первичных электронов от 50 до 1200 мВ.

В первой серии экспериментов изучено влияние температуры осаждения. Для этого при фиксированных потоках газов (Ar – 33,3 sccm, O_2 – 83,3 sccm) выполнено осаждение на подложки Si(100) при температурах 400–550 °С с шагом в 25 °С. Показана линейная зависимость скорости роста (нм/мин) от температуры. КВЭЭ плёнок практически не зависит от температуры осаждения и составляет 3,5–4,5 (400 мВ).

Во второй серии изучено влияние скорости тока кислорода. Проведен ряд экспериментов при температуре подложки 500 °С, с токами кислорода 27,8, 83,3, 166,3 sccm, на кремниевых и кварцевых подложках. Предварительно, уменьшение потока кислорода позволило увеличить КВЭЭ покрытий до 5,5.

Также изучено влияние отжига на пропускание, состав и кристалличность покрытий. Для этого проведено осаждение покрытий на

кварцевых подложках, образцы исследованы до и после отжига на воздухе при 600 °С.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-00252).

Список литературы

1. Pilvi, et al. // *J. Mater. Chem.*, 2007. – 17 (48). – 5077–5083.
2. L. Wang et al. // *Chem. Mater.*, 2005. – 17. – 23. – 5697–5704.

РАЗРАБОТКА НР-УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИЛЛИРОВАННОГО КАРБАМИДА И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Е. А. Рыбин

Научный руководитель – к.т.н., начальник отдела АО «НИУИФ» В. В. Соколов

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам
имени профессора Я. В. Самойлова (АО «НИУИФ»)
162622, г. Череповец, Северное шоссе, д. 75, info@niuif.ru

Карбамид и аммиачная селитра являются универсальными быстроусвояемыми азотными удобрениями. Однако, в силу их высокой скорости растворения растение не успевает полностью использовать питательные вещества удобрения - происходят их потери. Кроме того, гранулированная аммиачная селитра обладает достаточно высокой слеживаемостью. При добавлении неорганических добавок, в том числе фосфорсодержащих, к данным удобрениям как правило улучшаются их физико-химические и механические свойства, для селитры снижаются показатели пожаро- и взрывоопасности.

Известны способы получения азотно-фосфорных удобрений на основе карбамида и аммиачной селитры. В работе [1] описано получение НР-удобрения на основе смешения аммиачной селитры и фосфоритов. В работе [2] представлено нанесение фосфорсодержащих покрытий на гранулы карбамида. Также известны различные марки сложных гранулированных удобре-

ний и ЖКУ на основе карбамида и аммиачной селитры.

В настоящей работе исследованы физико-механические и агрохимические свойства НР-удобрений, полученных путем нанесения на гранулы аммиачной селитры и карбамида оболочки из смеси моно-и дикальцийфосфата. Результаты представлены на рис. 1–3.

По результатам исследования установлено снижение скорости растворения гранул с покрытием в 1,7–3,2 раза, увеличение полного времени растворения в 1,3–2,7 раза, т. е. увеличивается время действия удобрения. Снижается слеживаемость удобрений: для аммиачной селитры при условиях, близких к гигроскопической точке – практически до 0 кПа при толщине покрытия 100 мкм, для карбамида – приблизительно в 2 раза. По результатам агрохимических испытаний урожайность зерна яровой пшеницы увеличилась на 9,2 %; также увеличился коэффициент использования азота на 20,4 %.

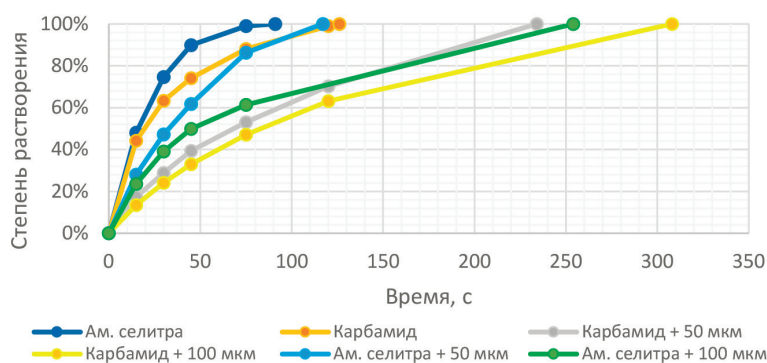


Рис. 1. Сравнение скорости растворения образцов удобрений

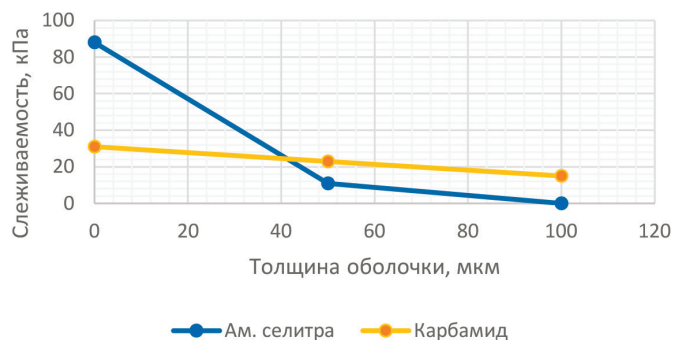


Рис. 2. Слеживаемость образцов минеральных удобрений

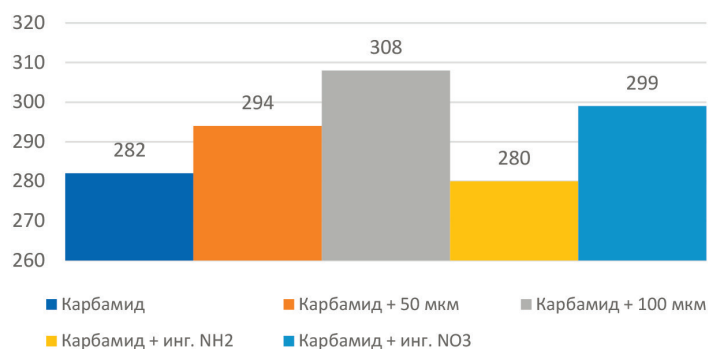


Рис. 3. Урожай зерна яровой пшеницы в мелкоделяночных испытаниях, г/м²

Список литературы

1. Саттаров О. У. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов // *Современные материалы, техника и технологии*, 2016. – № 5 (8). – С. 164–169.
2. Кравец Г. В. Формирование фосфатных покрытий на гранулах карбамида: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Кравец Галина Викторовна. – Ленинград, 1984. – 171 с.

СИНТЕЗ Y₂O₃:Yb³⁺, Tm³⁺ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИБОРОВ БЕЛОГО СВЕТА

К. О. Сабаралеев

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры неорганической и физической химии ТюмГУ Е. И. Сальникова

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»
625003, kirillsabaral@gmail.com

Ионы лантаноидов обладают уникальными люминесцентными свойствами, одним из которых является ап-конверсия. Многие технологические наноматериалы намеренно легируют путем введения в матрицу необходимых количеств посторонних элементов для придания им электронных, магнитных и оптических свойств [1]. В [2] показано, что белый цвет может быть получен смешением синих, зеленых и красных компонентов излучения. Трехвалентные ионы РЗЭ, такие как Yb³⁺, Tm³⁺, являются идеальными кандидатами для процессов ап-конверсии из-

за их богатых энергетических уровней и узкого спектра излучения. Ион Tm³⁺ может излучать синий свет с длиной волны около 474 нм и красный свет на 690 нм при возбуждении в ближнем инфракрасном свете. Уровни энергии Tm³⁺ хорошо подходят для эффективной передачи энергии от электронно-возбужденных ионов Yb³⁺ [3].

Цель работы состоит в получении твердого раствора замещения (Y_{0,91}Yb_{0,08}Tm_{0,01})₂O₃.

Образец получали смешиванием 1 М растворов Y(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, Tm(NO₃)₃ (18,2 мл : 1,6 мл : 0,2 мл соответственно), куда в дальней-

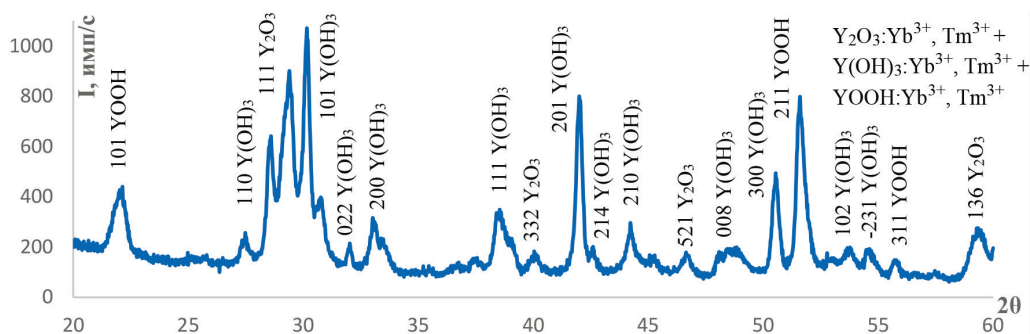


Рис. 1. Дифрактограмма образца $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+} + Y(OH)_3:Yb^{3+}, Tm^{3+} + YOOH:Yb^{3+}, Tm^{3+}$

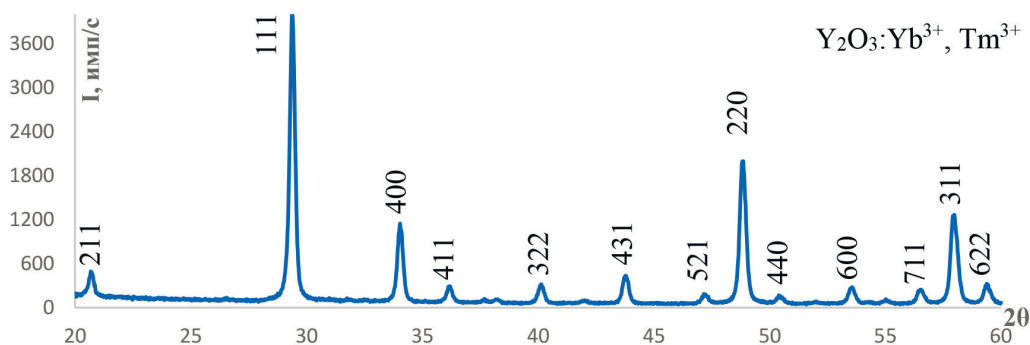
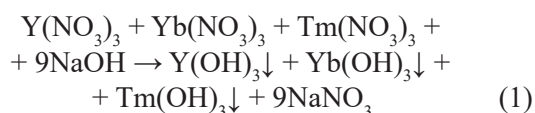


Рис. 2. Дифрактограмма образца $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$

шем добавляли по каплям 4 М раствор гидроксида натрия NaOH при интенсивном перемешивании до pH = 9–10. Этот процесс описывает уравнение химической реакции:



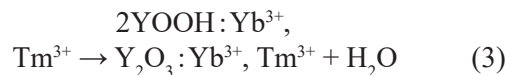
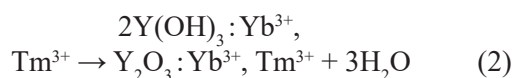
Полученную суспензию переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 100 мл и нагревали при 200 °C в течение 16 часов.

Автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок несколько раз промывали деионизированной водой и абсолютным этанолом, сушили при 70 °C в течение 5 часов. По данным рентгенофазового анализа (РФА) образец представляет собой смесь фаз $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+} + Y(OH)_3:Yb^{3+}, Tm^{3+} + YOOH:Yb^{3+}, Tm^{3+}$. $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = b = c = 10,48 \text{ \AA}$, $V = 1151 \text{ \AA}^3$, Card 1–831; $Y(OH)_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ кристаллизуется в гексаго-

нальной, пр. гр. $P63/m$, $a = b = 6,26 \text{ \AA}$, $c = 3,362 \text{ \AA}$, $V = 114,1 \text{ \AA}^3$, Card 4-213; $YOOH:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ кристаллизуется в моноклинной, пр. гр. $P21/m$, $a = 5,904 \text{ \AA}$, $b = 3,6097 \text{ \AA}$, $c = 4,319 \text{ \AA}$, $V = 86,89 \text{ \AA}^3$, Card 20-1413 (рис. 1).

Полученную смесь фаз прокаливали в течение 2 часов при 900 °C. По данным РФА образец является однофазным, сингония кубическая, пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = b = c = 10,432 \text{ \AA}$, $V = 1135 \text{ \AA}^3$, Card 1–831 (рис. 2).

Данные РФА позволяют составить уравнения химических реакций:



Гидротермальным методом получен твердый раствор замещения $(Y_{0,91}Yb_{0,08}Tm_{0,01})_2O_3$. Соединение является перспективным материалом для биомедицинских приложений и создания приборов белого света.

Список литературы

1. Chen D., Wang Y. // *Nanoscale*, 2013. – V. 5. – P. 4621–4637.
2. Nengli W., Zuojie L., Huanzhe T. et al. // *Materials Research. Express*, 2017. – V. 4. – № 076205.
3. Luo X. X., Cao W. H. // *Science in China Series B: Chemistry*, 2007. – V. 50. – № 4. – P. 505–513.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕКУЧЕГО КЕРАМО-ПОЛИМЕРНОГО ФИДСТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. И. Сагун, Н. Е. Торопков

Научный руководитель – д.т.н., профессор М. И. Лернер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

г. Томск Академический проспект 8, ais43@yandex.ru

Введение. С каждым годом аддитивные технологии занимают все большее место в производстве изделий сложной формы. Однако более широкому внедрению 3D печати в промышленности препятствуют высокая стоимость оборудования и ограничения, связанные с используемыми материалами [1]. Одним из наиболее дешевых и простых способов печати является метод послойного наложения или FDM (Fused Deposition Modeling). FDM печать производится термопластичными материалами (фидстоками), состоящих из наполнителя и полимерного связующего. Напечатанное изделие подвергается операции дебайндинга, в результате которой, вся или часть связки удаляется из изделия. Неправильный режим дебайндинга может привести к изменению формы изделий и их растрескиванию. Основными проблемами при FDM печати керамикой являются низкая текучесть высоконаполненных термопластичных композиций, а также появление дефектов в объеме изделий после дебайндинга. Для решения данных проблем предлагается использовать связующее на основе полиоловых полимеров и стеариновой кислоты, отличающееся повышенной текучестью.

Цель работы. Получение фидстока с использованием связующего на основе полиоловых полимеров, а также определение конечных свойств изделий полученных методом FDM печати.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов были использованы Al_2O_3 (Almatis CT 1200 SG) и связующее на основе полиоловых полимеров, сополимера полиамида и стеариновой кислоты в соотношении 5 : 1 : 1. Материалы смешивались в одношнековом экструдере

при 160 °С. Твердый компонент добавлялся порционно в три приема. После смешения материал проходил четыре дополнительных экструзии при 140 °С. Для определения оптимального количества наполнителя (оксида алюминия) были приготовлены составы с содержанием Al_2O_3 – 50, 52, 54, 55, 56 и 58 % об. У полученных фидстоков был определен ПТР (показатель текучести расплава) на пластометре Zwick/Roell Cflow. Полученные результаты представлены на рисунке 1. Фидсток, содержащий 54 % об. твердого компонента (AM54) был выбран как оптимальный.

При данном содержании наполнителя расплав начинает проявлять тиксотропные свойства. Далее было определено необходимое количество экструзий при которых достигается максимальная гомогенность фидстока (рисунок 2). После третьей экструзии значение ПТР расплава не изменяется. Растворный дебайндинг производился в ацетоне в течение 36 ч. Обжиг изделий проводился в электрической печи с мягким режимом нагрева до 500 °С. Конечная температура обжига – 1600 °С. Была определена линейная усадка спеченных образцов, потери при прокаливании, а также предел прочности при трехточечном изгибе.

Результаты. Конечные свойства полученных изделий представлены в таблице 1.

Низкие значения предела прочности предположительно связаны с образованием дефектов в теле изделий вследствие недостаточно полного удаления связующего в растворе ацетона.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0007.

Таблица 1. Свойства изделий, полученных методом FDM печати из фидстока AM54

Фидсток	Свойства			
	$\Delta m_{\text{прк}}$ после растворного дебайндинга, %	$\Delta m_{\text{прк}}$ общие, %	Линейная усадка, %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
AM54	9,2	17,6	16,2	176,79

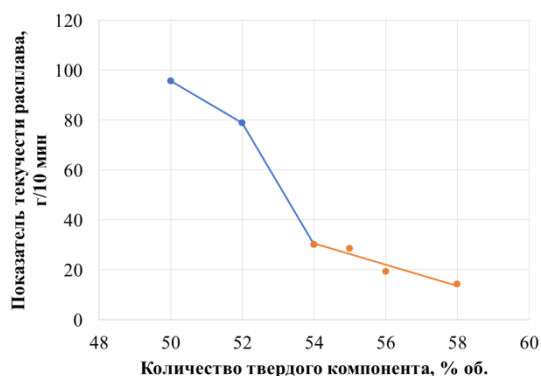


Рис. 1. Определение оптимального количества наполнителя

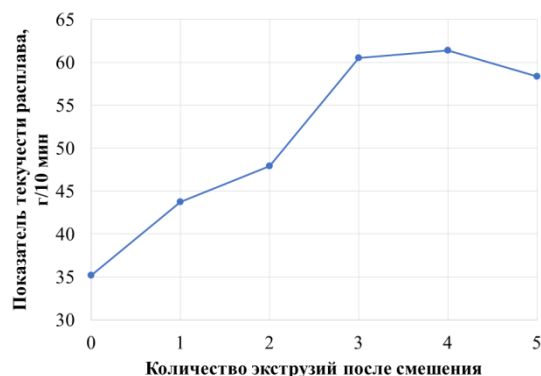


Рис. 2. Определение оптимального количества экструзий

Список литературы

1. Zhangwei C. 3D printing of ceramics: A review // *Journal of the European Ceramic Society*, 2019. – V. 39. – P. 661–687.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н. В. Сальникова, А. В. Афинеевский, К. А. Никитин, Д. В. Смирнов
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Д. А. Прозоров

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, nata_salnikova@list.ru

В настоящее время электрохимическое получение диоксида титана привлекает значительное внимание ученых. Области применения диоксида титана обширны: катализ, солнечная энергия, производство химических и биологических сенсоров [1]. Внимание, проявляемое к оксиду титана, так же связано с его сенсорными и оптическими свойствами, высокой фотокаталитической активностью, позволяющей реализовать процессы очистки воды и воздуха от загрязнений [2].

Для наибольшей активности катализаторов оксид титана должен обладать развитой структурой и высокой удельной площадью поверхности. Изменение структуры может быть достигнуто различными способами, к которым относится электрохимический метод.

Электрохимический синтез заключается в получении неорганических или органических веществ с помощью электролита. Основное преимущество данного метода – это возможность получения чистых химических соединений.

В работе в качестве электролита использовали 45-% раствор щелочи NaOH. В него на глубину нескольких сантиметров помещали пла-

стины металлического титана. К ним подводили переменный ток с частотой 50 Гц. Напряжение варьировалось в пределах от 1 до 3 В.

В результате получали коллоидные растворы, содержащие в себе частицы оксида титана. Полученные образцы промывались методом декантации до получения нейтральной среды и отфильтровывались для получения осадка. Далее их сушили при температуре 70 °С до постоянной массы.

Образцы исследовались различными физико-химическими методами анализа, такими как: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота и растровая электронная микроскопия. Пример изображений поверхности получившихся образцов представлен на рис. 1. Использование подобных методов исследования позволяет сделать выводы о химическом и фазовом составе, структуре и общей морфологии поверхности исследуемого образца.

В результате работы были получены образцы оксида титана, обладающие физико-химическими характеристиками позволяющими использовать их для синтеза катализаторов и

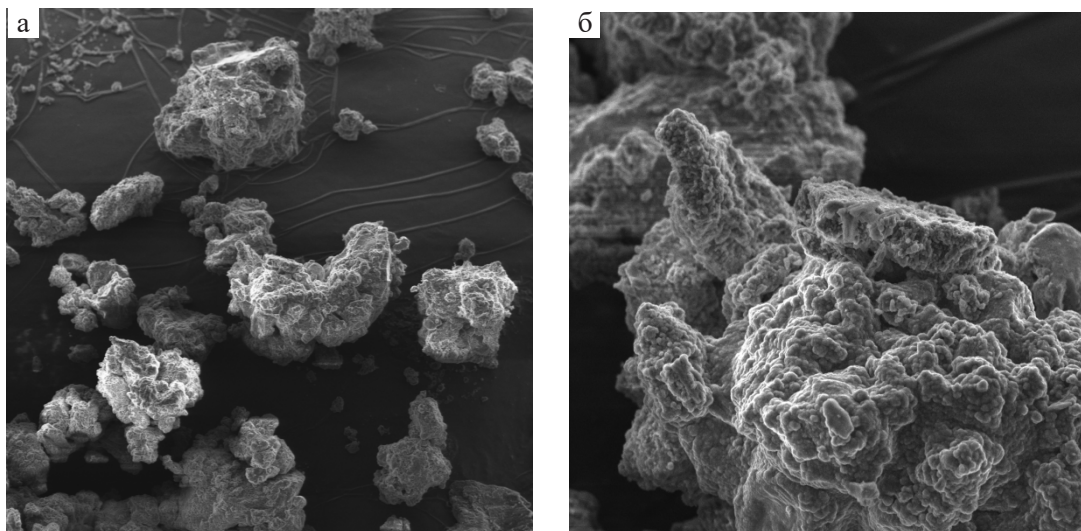


Рис. 1. СЭМ изображение катализатора, полученного электрохимическим синтезом металлической пластины титана в 4-% растворе гидроксида натрия: а – размер видимого поля 157 мкм; б – размер видимого поля – 31,3 мкм. Детектор: контраст по топографии. Напряжение 5 кВ

адсорбентов. Показано влияние способа получения и условий синтеза на текстурные свойства и морфологию поверхности. Показан, что оксид титана полученный с помощью метода осаждения имеет более выраженную структуру непра-

вильных многогранников, частицы однородны и четко очерчены. Поверхность оксида титана полученного электрохимическим методом имеет более равномерную правильную форму поверхности частиц, которые склонны к агломерации.

Список литературы

1. Марьева Е. А., Попова О. В. // Известия ЮФУ. Технические науки, 2013. – № 1. – С. 173–177.
2. Небольсин В. А., Спиридонов Б. А., Юрьев В. А., Свайкат Н., Макарова А. В. // Вестник ворон. гос. тех. универ., 2018. – Т. 14. – № 4. – С. 174–180.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВЫМИ ГЛИНАМИ

К. М. Сартбаева, Т. К. Исакова, Н. М. Жунусбекова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Т. К. Исакова

Satbayev University

050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а, highchem@mail.ru

Модификация гидрогелей слоистыми силикатами позволяет увеличивает влагоудерживающие способности почвы, улучшает структуру почв, обогащает почвы обменными ионами, повышает всхожесть семян [1].

На основе природного биополимера агар-агара (АА) и сополимера 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) с акриламидом (ААм), модифицированного бентонитовыми глинами (БГ) Таганского месторождения получены новые композиты. В обычных композитах преобладают тактоидные структуры, состоящие из тактоидов глины

и полимера в несмешиваемых состояниях. Это приводит к неудовлетворительным макроскопическим свойствам материала в результате агломерации глины в полимерной матрице [2].

Для получения новых композитов с улучшенным распределением бентонита были использованы два метода. В первом случае водная суспензия, содержащая биополимер, мономеры, глину активировалась ультразвуком в микроволновой печи NuWaw (NpTech) при помощи погружного ультразвукового зонда в течение 50 мин с частотой 24 кГц, напряжением 130 Вт.

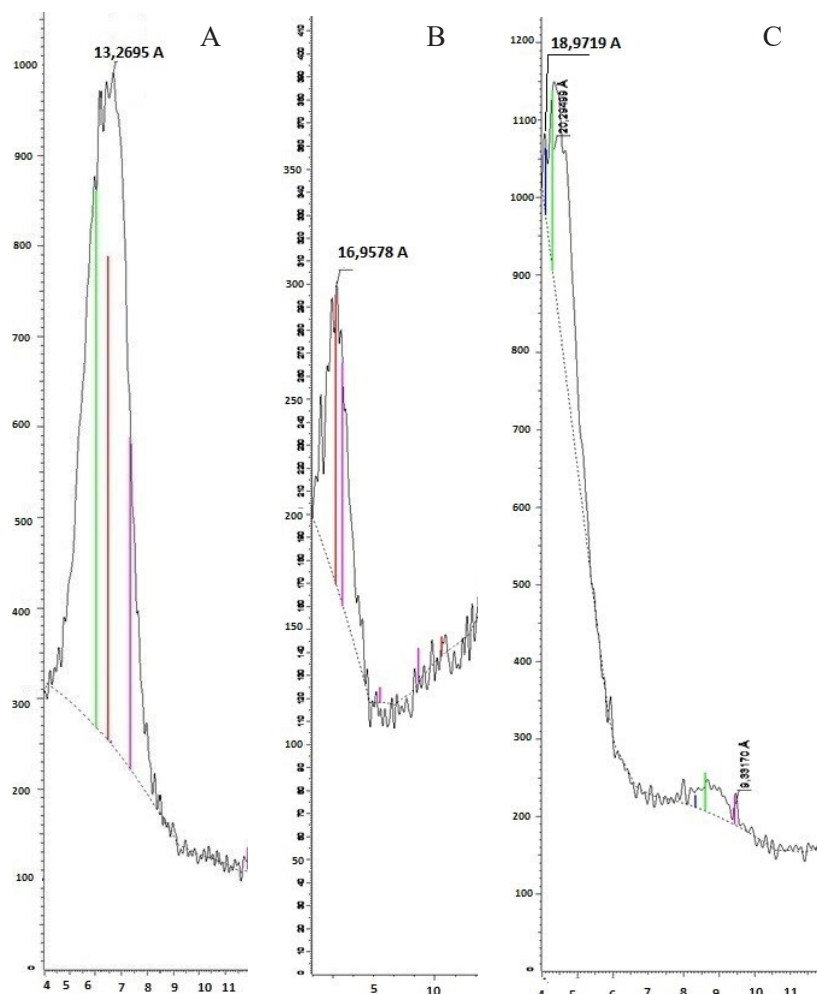


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы в области 4°–12° для: *A* – образец бентонитовой глины; *B* – композит на основе ГЭА–ААм–АА–БГ, обработанный ультразвуком; *C* – композит ГЭА–ААм–АА–БГ, силанизированный

Во втором случае, была проведена силанизация БГ перед введением в полимерную матрицу, что позволило добиться хорошего расслаивания и распределения глины в виде отдельных пластинок нанометрового размера в полимерной матрице. В качестве силанизирующего агента использовался метакрилоксипропил-триметоксисилан (МПТМС).

На рисунке 1 представлены рентгенодифрактограмм БГ и композитов для пиков в характерной для монтмориллонита области 6–8°. Сканирование проводилось на приборе D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Рентгенодифрактограмма БГ (рис. 1 А) показывает характерные дифракционные отражения при 6,65°, которые соответствуют дифракционным сигналам монтмориллонита с межплоскостным расстоянием (d) 13,2695 Å. Для силанизированного композита ГЭА–ААм–АА–БГ, (рис. 1С) характеристическая дифракци-

онная полоса проявляется при 4,65° ($d = 18,9719$ Å). Увеличение расстояния d на 5,7 Å свидетельствует об интеркаляции полимера ГЭА–ААм–АА в слои бентонитовой глины. Интенсивность полосы в области при 4,65° высокая и достигает 1150, что указывает на то, что слоистая структура монтмориллонита сохранилась. Дифрактограмма (рис. 1В) для композита ГЭА–ААм–АА–БГ, подвергнутого ультразвуковой обработке показывает смещение пика с $2\theta = 6,65^\circ$ к $5,207^\circ$, что соответствует увеличению межслоевого расстояния в монтмориллоните до $d = 16,9578$ Å. Увеличение расстояния d на 3,69 Å подтверждает интеркалирование полимера в галерею слоев монтмориллонита. Здесь в области $5,207^\circ$ мы наблюдаем падение интенсивности пика до 300, что может свидетельствовать о частичной утрате монтмориллонитом слоистой структуры в результате ультразвукового воздействия.

Список литературы

1. Смагин А. В., Садовникова Н. Б. Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. – М.: МАКС Пресс, 2009. – 208 с.
2. Ray S. S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. // *Progress in Polymer Science*, 2003. – V. 28. – P. 1539–1641.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАГНЕТИТА

Н. А. Свинкин, В. С. Волосатова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. А. Скорникова

Иркутский Национальный Исследовательский Технический Университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, info@istu.edu

В настоящее время остро стоит вопрос разработки систем адресной доставки лекарств. В качестве перспективных неорганических компонентов с этой точки зрения рассматривают цеолиты и мезопористый диоксид кремния, так как позволяют осуществлять загрузку, транспортировку и эффективное высвобождение лекарственных веществ, обладая при этом биосовместимостью и биодоступностью.

Одним из возможных способов осуществления адресной доставки лекарств является разработка магнитоуправляемой системы с использованием наночастиц магнетита. Установлено [1], что мелкодисперсный магнетит после внутривенного введения через 1–6 ч полностью всасывается в органы и ткани из крови, а через 4 недели выводится из организма.

Наночастицы магнетита были получены по модифицированной методике В. С. Элмора [2] в результате химического осаждения солей двух- и трёхвалентного железа избытком водного раствора аммиака: в 250 мл воды растворяли 12 г FeCl_3 и 6 г FeSO_4 , после чего добавляли 12%-ный раствор аммиака (75 мл). Для исключения агрегирования частиц магнетита проводили их обработку раствором ПАВ.

В качестве матрицы композита использовали следующие пористые материалы: цеолит BEA и пористый кремнезем (SiO_2). Внедрение магнитных частиц в матрицу осуществлялось

путем их синтеза в присутствии матрицы пористого материала в этиловом спирте.

Первичный визуальный анализ проводился с использованием сильного постоянного магнита. Были получены изображения структуры образцов при помощи ПЭМ (FEI TECNAI G2 F20 с разрешением 0,14 нм), а также проведено измерение распределения частиц по размерам и величине ζ -потенциала методом динамического рассеяния света при помощи прибора Zetasizer Nano. Кроме того, был проведен анализ текстурных характеристик используемых пористых материалов при помощи анализатора ASAP 2010 (табл. 1).

Визуальный анализ полученных композитов показал наличие отклика на магнитное поле для всех образцов. Можно сделать вывод о том, что частицы магнетита внедрились в матрицу пористого материала, не потеряв свои магнитные свойства.

Анализ снимков, полученных на ПЭМ, показал, что магнитные частицы глубоко внедрились в матрицу как SiO_2 , так и цеолита BEA. Композит на основе SiO_2 представляет собой агрегаты размером около 100 нм (рис. 1а), а частицы композита на основе цеолита BEA – большие плотные агрегаты субмикронного размера (рис. 1б).

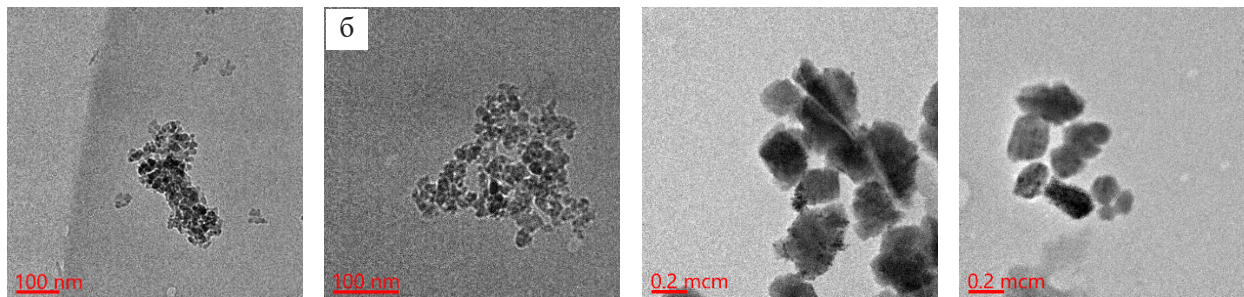
Результаты измерений дзета-потенциала и сравнение размера частиц показали больший модуль дзета-потенциала для частиц композита

Таблица 1. Результаты измерения текстурных характеристик используемых пористых материалов

№ п.п.	Матрица	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
1	SiO_2	167,3	0,48	1,1
2	Цеолит BEA	500,0	0,34	2,6

Таблица 2. Результаты измерения размеров и дзета-потенциалов полученных образцов

№ п.п.	Используемая матрица	Дзета-потенциал, мВ	Размер агрегатов, нм
1	SiO ₂	–14,3	621,2
2	Цеолит BEA	–20,3	1200

**Рис. 1.** ПЭМ-снимки композитов на основе мезопористого SiO₂ (а) и цеолита BEA (б)

на основе цеолита BEA, что соответствует большей вероятности образования крупных конгломератов. Это подтверждают измерения с помощью ПЭМ.

На основе проведенных анализов можно заключить, что синтезированные композиты потенциально могут быть использованы в качестве носителя при адресной доставке лекарств. Наиболее для этой цели пригоден композит на ос-

нове SiO₂, так как его частицы имеют меньший размер и меньшую тенденцию к агрегации при наличии хорошего отклика на магнитное поле.

В ходе исследования была показана возможность синтеза магнитных композитов на основе выбранных пористых материалов, а также проведено их сравнение применительно к адресной доставке лекарств.

Список литературы

1. Исмаилова К. Г., Ефременко В. И., Курегян А. Г. // Хим.-фарм. журнал, 2005. – Т. 39. – № 7. – С. 47–49.
2. Meldrum F. C., Kotov N. A., Feodler J. H. // American Chemical Society, 1994. – V. 98. – P. 4506–4510.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭМБРИОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ЗАРОДЫШЕВЫХ ЦЕОЛИТОВ Beta

В. А. Северина, В. А. Остроумова, А. Л. Максимов

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник В. А. Остроумова

Институт Нефтехимического Синтеза имени А. В. Топчиева РАН

Настоящая работа посвящена синтезу эмбриональных частиц зародышевого цеолита Beta с соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 20, 40 и 100 в реакционной смеси.

Зародышевые частицы и наноразмерные цеолиты Beta были приготовлены гидротермальным способом из реакционной смеси одинакового мольного состава, SiO₂/Al₂O₃ составил 20, 40 и 80. Для синтеза зародышевых частиц применяли лиофильную сушку, чтобы предотвратить формирование и рост кристалла.

Синтезированные образцы были охарактеризованы методом РФА (рис. 1). Характер и

положения основных рефлексов фазы BEA для цеолитов Beta (2θ, °: 7,76; 13,44; 14,40; 21,92; 22,12; 25,04; 27,08; 29,32) соответствуют литературным данным [5].

На дифрактограмме эмбриональные частицы Beta представлены практически полностью рентгеноаморфным материалом (рис. 1а). Основные рефлексы при двойных углах характерны для фазы BEA (2θ, °: 7,76; 22,12) [5]. Ввиду наноразмеров эмбриональных частиц рефлексы являются нечеткими и значительно уширенными, что предполагает формирование развитой

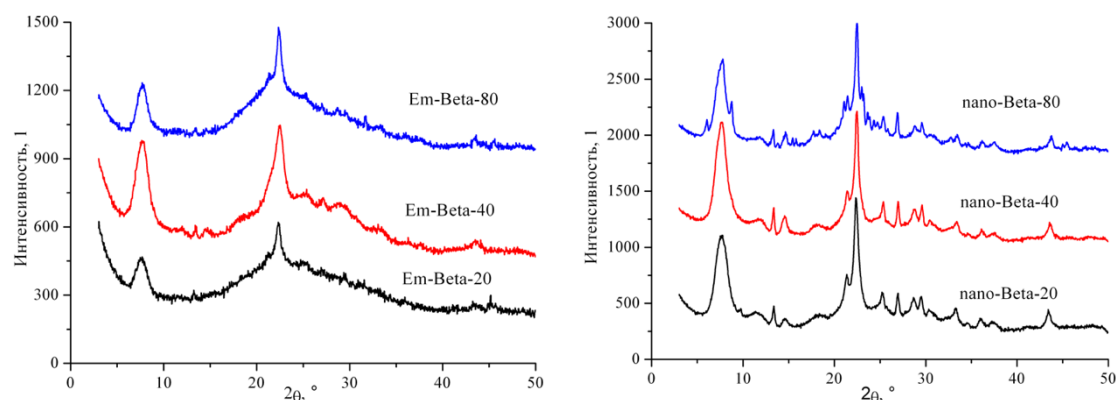


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внеш.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}, \text{ см}^3/\text{г}$
nano-Beta-20	60	58	0	0,19	0,19
Em-Beta-20	226	134	0,04	0,29	0,33
nano-Beta-40	523	78	0,21	0,08	0,29
Em-Beta-40	499	209	0,32	0,23	0,55
nano-Beta-80	592	160	0,20	0,16	0,36
Em-Beta-80	167	105	0,17	0,18	0,35

внешней поверхности по сравнению с поверхностью наноразмерных цеолитов nano-Beta.

Текстульные характеристики синтезированных прокаленных образцов представлены на табл. 1.

Для эмбриональных частиц Em-Beta-40 характерна более высокая площадь внешней поверхности по сравнению с синтезированным образцом цеолита nano-Beta-40 (табл. 1).

Для эмбриональных частиц зародышевых цеолитов свойственны существенно большие объемы мезопор, чем у наноразмерных цеолитов, поэтому они могут быть более эффективными катализаторами в реакциях с участием молекул крупных размеров.

Рыхлая сборка эмбриональных частиц предполагает неравномерную мезопористость материала, что согласуется с результатами исследования текстульных характеристик (табл. 1).

Список литературы

1. K.-G. Haw, J.-M. Goupil, J.-P. Gilson, et. al., *New J. ChEm.*, 40, 4307, (2016).
2. M. Akouche, J.-P. Gilson, N. Nesterenko, et. al., *ChEm. Mater.*, 32, 5, 2123–2132 (2020).
3. V. A. Ostroumova, V. A. Severina and A. L. Maksimov, *Pet. ChEm.*, 61, 341 (2021).
4. A. Palčić, S. N. Jaén, D. Wu, et. al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 322, 111138, (2021).
5. U. Lohse, B. Altrichter, R. Donath, *J. ChEm. Soc., Faraday Trans.*, 92, 159–165, (1996).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА

Н. П. Сергеев

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nps4@tpu.ru*

В шлаковых отвалах РФ накоплено более 350 млн. т. шлаков доменного, сталеплавильного, литейного и ферросплавного производств [1]. В настоящее время отсутствуют достаточно простые и эффективные технологии использования стальных и металлургических шлаков в керамических технологиях из-за непостоянства состава или непредсказуемого поведения шлака при обжиге. Поэтому изучение химико-минералогического состава шлаков и их поведения при обжиге является важной составляющей в установлении перспективности их использования в керамической промышленности [2].

Целью данной работы является исследование общих закономерностей и процессов получения керамических материалов на основе сталеплавильного шлака.

Исследуемый сталеплавильный металлургический шлак по результатам химического и рентгенофазового анализа представлен преимущественно кальций-силикатными минералами - портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тоберморитом $\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, двухкальциевым гидросиликатом $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и двухкальциевым ферритом $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

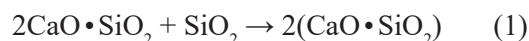
Исследования структурно-фазовых изменений металлургического шлака при нагревании методом последовательных обжигов, формованных образцов при температурах 600–1300 °С с интервалом 100 °С показали, что, начиная с температуры 1100 °С, они покрываются сетью трещин, а при более высокой температуре рассыпаются.

Согласно рентгеновским исследованиям было определено, что при температуре 1200 °С происходит активный синтез двухкальциевого силиката $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, полиморфизм которого при охлаждении формованных образцов обуславливает их полное рассыпание, что затрудняет использование металлургического шлака в качестве сырья для получения керамического материала.

Для исключения негативного влияния полиморфизма двухкальциевого силиката на спе-

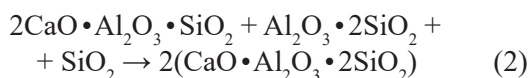
каемость формованных образцов проводились исследования в направлении связывания двухкальциевого силиката в другие минералы, не обладающие вяжущими свойствами и полиморфизмом при охлаждении.

При исследовании рентгеновским методом процесса фазообразования в композициях металлургического шлака с кремнеземистыми добавками (песка), с целью синтеза метасиликата кальция за счет реакции (1), было зафиксировано снижение интенсивностей рефлексов двухкальциевого силиката, появление рефлексов геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.



Выявлено, что введение кремнеземистой добавки не позволило получить керамический материал с устойчивой структурой, поскольку присутствие гелениновой фазы негативно влияет на свойства керамического изделия, особенно в контакте с водой.

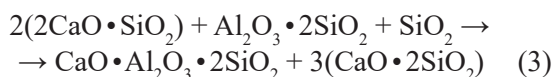
Для устранения негативного влияния геленита были предприняты попытки синтезировать устойчивое тройное соединение кальцийсиликатного состава (анортит) в соответствии с реакцией твердофазного взаимодействия геленита, метакаолинита и кварца:



В связи с чем к металлургическому шлаку дополнительно с добавкой кварцевого песка (10 %) в качестве другого компонента, необходимого для синтеза анортита, использовалась прокаленная каолининовая глина в количестве 20 и 30 %.

В результате проведенных исследований было зафиксировано отсутствие на рентгеновских дифрактограммах рефлексов двухкальциевого силиката, что свидетельствует о его полном расходовании в реакции синтеза новых фаз: анортита, волластонита и окерманита. Форми-

рование анортита и волластонита предположительно по реакции (3):



Список литературы

1. Пугин К. Г. и др. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии. – Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2008.
2. Умбетова Ш. М. Техногенные отходы предприятий энергетики и пути их вторичной переработки // Вест. КазНТУ, 2009. – № 4. – С. 72–75.

СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДНОГО ЦЕМЕНТА

Е. А. Смольская, М. Д. Ланцкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, пл. Миусская 9, sea.smol@yandex.ru

Опыт использования портландцементов с минеральными добавками во всем мире весьма обширен. В Европе показатель клинкер-фактора колеблется от 0,7 до 0,75 [1], а в специальной технологии Limestone Calcined Clay Cement (LC3), где в качестве минеральных добавок используются обожженные глины и известняк – удалось достигнуть показателя клинкер-фактора равный 0,5 [1–3]. Разработка цементов на основе минеральных добавок поможет снизить выбросы CO_2 в атмосферу, что положительно скажется на экологии и жизнедеятельности людей.

Для создания низкоуглеродного цемента были использованы термообработанные при различных температурах глины, карбонатные добавки и портландцемент. Глина термообрабатывалась при $T = 750^\circ\text{C}$ в течении 60 мин. С помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии было установлено, что при выбранной температуре интенсивность кремнекислородных колебаний увеличивается, что говорит об увеличении активности глины.

Для подтверждения полученных данных была исследована активность глины методом поглощения извести из известкового раствора. Установлено, что глина относится к добавкам средней пуццоланической активности – активность образца составила 51,3 мг/г добавок.

Исследована нормальная густота цементного теста в присутствии добавок. Установлено, что известняк снижает нормальную густоту цементного теста (с 28 % до 26,4 % при содержании известняка от 0 % до 25 % соответственно),

Полученный фазовый состав в перспективе позволит получить качественные керамические материалы на основе сталеплавильного металлургического шлака.

в то время как, термообработанная глина существенно повышает данный показатель (с 28 % до 35 % в тех же концентрациях, что и известняк). Необходимо контролировать данный показатель, так как повышенная нормальная густота в дальнейшем может отрицательно сказаться на прочности и долговечности цемента из-за большого объема пор и дефектности структуры.

Комплексная добавка также повышает нормальную густоту цементного теста, с 28 % до 40,1 % с содержанием добавки от 0 % до 50 % соответственно. Данный показатель можно компенсировать путем введения пластифицирующих добавок, которые позволят сократить количество воды и уплотнить структуру.

Сроки схватывания также изменяются, начало схватывания удлиняется до 160 мин, а конец – до 190 мин при максимальном содержании добавки – 50 %.

Максимальную прочность на 28 сут твердения достигает образец с содержанием термообработанной глиной – 25 % и известняка – 15 % (рис. 1). Итого, суммарное количество добавки – 40 %. Прочность на сжатие для данного состава – 75,1 МПа, на изгиб – 30,5 МПа (рис. 1, состав ТГ25, И15). По сравнению с бездобавочным составом прочность увеличилась в 1,3 раза. При этом состав с содержанием комплексной добавки 50 % также отличается высокими показателями прочности и практически не уступает бездобавочному составу (рис. 1, состав ТГ25, И25).

Таким образом, изучение влияния комплексной добавки: термообработанной глины и

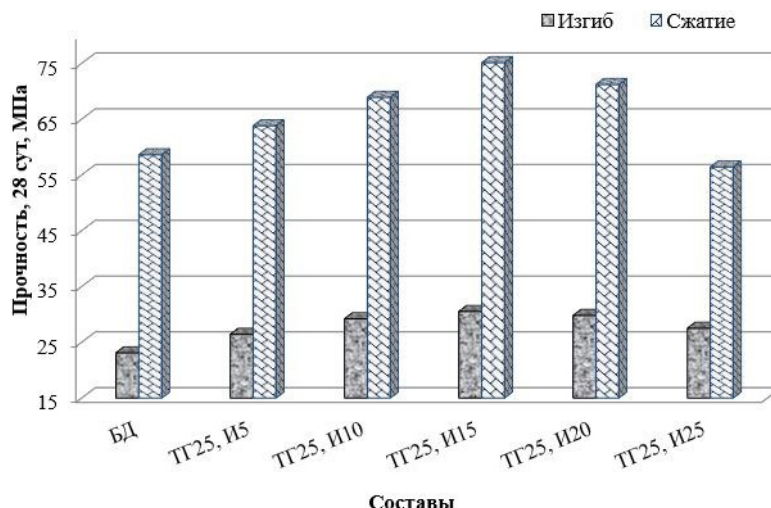


Рис. 1. Прочность на изгиб и сжатие исследуемых составов на 28 сутки твердения

известняка является перспективным направлением. Низкоуглеродный цемент не уступает по прочностным показателям рядовым-общестрои-

тельным цементам, при этом его производство является более экологичным и энергосберегающим.

Список литературы

1. Korchunov I. V., Dmitrieva E. A., Potapova E. N., Sivkov S. P., Morozov A. N. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2022. – Vol. 19. – № 4. P. 1–4.
2. Кобышева Н. В. *Климат России*. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 654 с.
3. Сивков С. П., Корчунов И. В., Потапова Е. Н., Дмитриева Е. А., Клименко Н. Н. Термодинамическая оценка активности соединений в цементах карбонатно-гидратационного твердения // *Стекло и керамика*. – Т. 95. – № 9. – С. 34–43.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИГИДРОКСИ-ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2,6-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$

М. П. Степанова^{1,2}, А. В. Колбунова¹

Научный руководитель – к.х.н. с.н.с. И. Н. Клюкин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский Проспект, info@igic.ras.ru

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет химии
101000, Россия, Москва, Мясницкая ул., 20, hse@hse.ru

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ представляет собой уникальную структуру с определенным набором физико-химических свойств: низкая токсичность, биологическая стабильность, гидролитическая и окислительная устойчивость. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его протонированная форма $[B_{10}H_{11}]^{-}$ являются перспективными соединениями для синтеза производных с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород на их основе.

В настоящей работе было изучено взаимодействие карбоксониевого производного вида $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^{2-}$ с (диацетоксийодо)бензолом $(C_6H_5)I(O_2CCH_3)_2$.

На первой стадии работы был получен протонированный клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{11}]^{-}$ на основе взаимодействия $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ со смесью кислот [2].

На второй стадии была проведена реакция получения монозамещенного карбоксониевого производного $[B_{10}H_{11}O_2OCH_3]^{-}$ по реакции

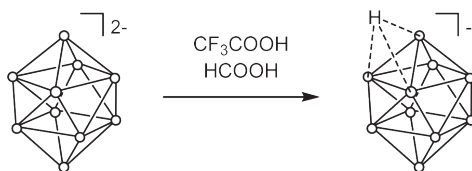
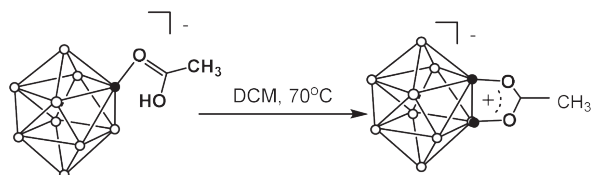
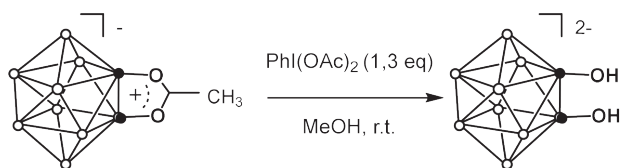


Рис. 1. Получение протонированной формы клозо-декаборатного аниона

Рис. 2. Внутримолекулярная циклизация с образованием $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ Рис. 3. Образование бифункционального производного $[B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$

$[B_{10}H_{11}]^-$ с уксусной кислотой CH_3COOH с дальнейшей внутримолекулярной циклизацией в дизамещенное производное $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ [1].

На третьей заключительной стадии было изучено взаимодействие дизамещенного производного $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ с избытком (диацетоксифенол)бензола $(C_6H_5)I(O_2CCH_3)_2$. Первоначально предполагалось что данный процесс ведет к образованию тризамещенного производного

с йодфенильной функциональной группой, однако на основании данных мультитядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии, и было установлено, что данное взаимодействие приводит к образованию дигидрокси-производного вида $[2,6-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-73-00201.

Список литературы

1. Klyukin I. N. [и др.]. Synthesis and reactivity of closo-decaborate anion derivatives with multiple carbon-oxygen bonds // *Inorganic Chemistry Communications*, 2014. – (50). – С. 28–30.
2. Zhizhin K. Yu., Zhdanov A. P., Kuznetsov N. T. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010. – № 14 (55). – С. 2089–2127.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОКЕМ-250 ДЛЯ СИСТЕМЫ $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$

В. А. Ткачук

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. С. Лютова.

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, tk_valeria@bk.ru

Ежегодно миллионы людей страдают от потери костной массы, вызванной травмами и болезнями. Стандартное лечение заключается в заполнении костного дефекта материалом, поддерживающим образование новой кости [1]. Преимуществом гранулированных материалов

при таком лечении является возможность быстрого заполнения межгранулярного пространства новообразованной костью, и резорбция керамики может протекать быстро и по всему дефекту. В данной работе представлен синтез и физико-химические свойства композиционных

материалов на основе Токем-250 для системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$.

Для получения композита сферической формы использовали акрил-дивинилбензольный ионит Токем-250. Его выбор основан на высокой сорбционной емкости к ионам цинка 7,55 ммоль-экв/г, что составляет 74 % от полной обменной емкости ионита (ПОЕ = 10,25 ммоль/г). Материалы синтезировали комбинацией двух методов темплатного и золь-гель [2]. Темплатным методом получали внутреннюю часть композита, представляющую собой оксид цинка. Для этого Токем-250 переводили из натриевой в цинковую форму, с последующей сушкой для удаления лишней влаги. Внешняя часть композита представлена пленкообразующим раствором (ПОР) состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$. Для этого катиониты погружали в ПОР с последующей термообработкой. ПОР получали золь-гель методом в среде бутанола, исходными компонентами были взяты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, H_3PO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Массовое содержание в пересчете на оксиды составляет 65–30–5 масс. % для $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ соответственно. Образование золя происходит на 3 сутки, при стабильном значении вязкости раствора, равное 1,6 мм²/с.

Во избежание разрушения сферической структуры, формирование материала осуществлялось посредством ступенчатой термообработки. Сушка при 60 °С необходима для удаления растворителя. Во время отжига при 150, 250, 350 °С происходит удаление внутримолекулярной воды, разложение нитрата цинка и сгорание органической матрицы катионита, при температуре 600 °С начинает формироваться кристаллическая фаза. Полная кристаллизация происходит при температуре 800 °С.

Результаты термического анализа были подтверждены, ИК-Фурье спектроскопией образцов на каждой стадии температурной обработки. После высушивания при 60 °С присутствуют поло-

сы поглощения характерные для колебаний О–Н и С–Н (1305–1310 см⁻¹, 2849–3920 см⁻¹ соответственно). После термообработки 150–350 °С на ИК-спектрах исчезают полосы характеризующие колебания бензольного кольца, нитрогруппы. После 800 °С, остаются полосы типичные для колебаний связей Ti–O(H)–Ti (1395–1428 см⁻¹), и колебания $\delta(\text{Si–O–Si})$ в области 680–886 см⁻¹. Полоса в области 880 см⁻¹ подтверждает наличие связей Zn–O. Наличие кристаллических фаз подтверждено методом рентгенофазового анализа. На рентгенограмме фиксируются кристаллические фазы оксида и титаната цинка. По результатам СЭМ установлено, что образцы имеют сформированную сферическую форму (рис. 1).

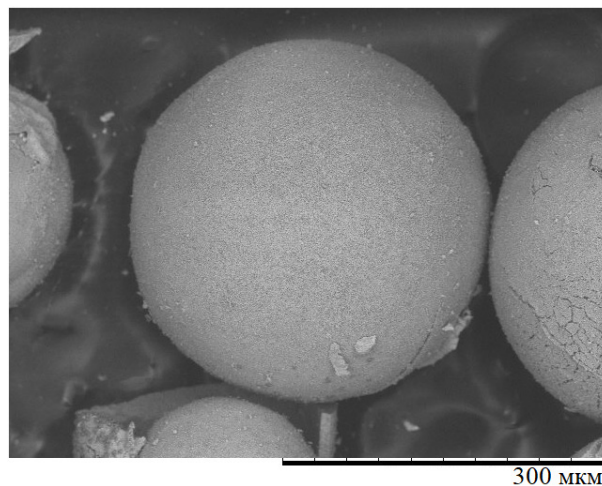


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца

В ходе данной работы с использованием ионита Токем-250 получены слоистые сферические материалы. Определена структура полученных материалов. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образце оксида и титаната цинка.

Работы выполнены в рамках гос задания FSWM-2020-0037.

Список литературы

1. Campana V., Milano G., Pagano E., Barba M., Cicione C., Salonna G., Lattanzi W., Logroscino G. Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2014. – Vol. 25. – P. 2445–2461.
2. Бузаев А. А., Рогачева А. О., Ларина Т. В., Докучиц Е. В., Халипова О. С., Жаркова В. В. Композиты $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ сферической формы, синтезированные с применением ионообменных смол в качестве темплата. *Катализ в промышленности*, 2022. – Т. 22. – № 6. С. 68–77.

СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА ОТДЕЛОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Д. Т. Толегенов, Д. Ж. Толегенова, Е. А. Сурудина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tolegenov@tpu.ru*

На современном этапе развития строительной индустрии активное потребление высококачественного природного сырья приводит к постепенному уменьшению его запасов. Возникает необходимость расширения сферы использования нестандартного природного сырья, а также вовлечения техногенных отходов в производство керамических материалов.

Ежегодно при производстве различных металлов образуется большое количество металлургических отходов. То же касается зола-уноса, образующейся при сжигании пылевидного угля на тепловых электростанциях. Эти остатки считаются опасными отходами из-за содержания в них растворимых металлов, что вызывает множество социальных проблем, таких как загрязненная вода, запыленный воздух и щелочная почва, а также риски для здоровья и безопасности людей и животных в результате распада отходов.

Целью работы является установление перспектив вовлечения техногенных отходов в технологию керамического кирпича конструк-

ционного (стенowego) назначения на основе тугоплавкой каолининовой глины.

В качестве глинистого сырья использовалась каолининовая глина Кемерутзского месторождения Республики Казахстан. В качестве техногенного сырья опробовались зола-унос и красный (бокситовый) шлам. Зола-уноса представляет собой отход от сжигания Экибастузских углей Павлодарских тепловых электростанций [1]. Красный (бокситовый) шлам – отход от переработки железистых бокситов на технический глинозем по методу Байер-спекания. Характеристика химического состава используемого сырья приведена в таблице 1.

Для всех трех видов техногенного сырья характерно наличие в химическом составе высокого содержания оксида железа, что определяет их перспективность в составе композиций с глинами как спекающих добавок.

Образцы формовались пластичным методом и обжигались при 1000–1150 °С с шагом 50 °С. Полученные результаты позволили определить

Таблица 1. Химический состав используемых сырьевых материалов

Вид сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
глина	58,36	28,93	1,48	5,25	0,70	2,48	1,29	0,24	1,26
зола	48,53	29,19	0,99	12,11	2,26	3,43	0,43	0,35	2,71
шлам	27,88	9,88	2,86	22,83	27,88	9,88	2,86	22,83	1,48
шлак	17,62	7,80	0,68	21,45	35,33	8,07	0,09	0,51	4,72

Таблица 2. Оптимальные технологические параметры и физико-механические свойства образцов пластичного формования из исследуемых композиций глины с техногенными добавками

Добавка	Содержание добавки, %	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа	Ориентировочная марка кирпича
исходная глина	0	1050	15,2	51,8	M300
металлургический шлак	15	1000	18,5	38,4	M225
красный шлам	10	1050	17	48,8	M250
зола-унос	20	1050	14,1	50,9	M300
смесь золы и шлама	10/10	1050	17,6	55,9	M300

ся с оптимальными составами керамических масс (таблица 2).

Таким образом, использование анализируемых вторичных ресурсов позволило снизить температуру обжига образцов на 50 °С (в случае использования металлургического шлака) и получить образцы, по прочности не уступающих образцам из глины без добавок.

Список литературы

1. Aryngazin K. Sh., Bogomolov A. V., Tleulesov A. K. *Innovational construction materials of LLP "Ecostroy NII-PV" production // De-*

Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение декоративности керамики (борьбу с высолами) и снижение величины водопоглощения до нормируемых показателей для лицевого керамического кирпича (не более 14 %) за счет подбора спекающих добавок.

fect and Diffusion Forum, 2021. – 410 DDF. – P. 806–811.

КЛИНКЕРНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

Д. Т. Толегенов, Д. Ж. Толегенова, Д. Д. Прохорова, Н. К. Кулумбаев, Р. А. Тюлюбаев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tolegenov@tpu.ru

В настоящее время цветовая гамма керамических стеновых изделий значительно изменилась, от светлых тонов до черных. Увеличилось и число заводов, выпускающих керамический кирпич различных цветовых оттенков. Повышенный интерес к выпуску керамического кирпича с повышенными декоративными свойствами вызывает необходимость проведения исследований по расширению цветовой палитры керамических материалов на основе легкоплавкого красножгущегося глинистого сырья.

Другой, не менее актуальной задачей в технологии строительной керамики является вовлечение техногенного сырья (отходов топливно-энергетического и химико-металлургического комплексов) в крупнотоннажные производства разнообразных строительных материалов [1].

Целью данной работы является разработка составов и оптимальных параметров получения клинкерного керамического кирпича объемного окрашивания на основе красножгущейся глины с окраской, отличающейся по своим свойствам от базовой.


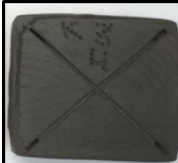
В качестве сырьевых компонентов применялась тугоплавкая глина Кемертузского месторождения (Республика Казахстан), в качестве цветоформирующих добавок применялась зола-уноса и отход при производстве технического глинозема, т.н. красный (бокситовый) шлам.

По минералогическому составу бокситовый шлам сложен кальцитом, гидратированными силикатами (двухкальциевым гидросиликатом $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и алюминатами кальция (шестькальциевым трехкарбонатным гидроалюминатом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), гематитом Fe_2O_3 и магнетитом Fe_3O_4 , полностью спекающийся при температуре 1100 °С.

В исходном состоянии применяемая зола-уноса представляет собой материал, содержащий в своем составе значительную часть стеклофазы, кристаллическая часть которой состоит из муллита, кварца и железистого минерала. При нагревании золы исходной при температуре 1000 °С образуется фаза зачаточного кристобалита, достигая максимума к 1200–1300 °С, что по всей вероятности, вызвано как процессом перерождения кварца и кристаллизацией стеклофазы, приводящей к снижению площади аморфного гало на рентгенограмме обожженной золы. При нагреве образца выше 1000 °С наблюдается образование кристаллической фазы – анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Поскольку обе используемые техногенные добавки характеризуются высоким содержанием оксида железа (22,83 % в шламе, 12,11 % в золе), который в составе керамических масс оказывает красящее действие, придавая окраску от красного до темно-коричневого цвета (в зависимости от содержания), для усиления цвета

Таблица 1. Рекомендуемые составы и свойства керамического кирпича (обжиг при 1100 °С)

Шифр пробы	Содержание добавок	Свойства			
		водопоглощение, %	прочность при сжатии, МПа	ориентировочная марка кирпича	
глина без добавок					
K100		11,1	69,1	M400	
с добавкой золы и оксидных пигментов					
K80310	10/5/5	7,7	53,4	M300	
K80Ш10	10/5/5	6,1	64,5	M400	

в керамическую массу вводились оксидные добавки 3d – переходных элементов.

Образцы формовались пластичным методом и обжигались в температурном интервале 1000–1100 °С. Полученные оптимальные результаты приведены в таблице 1.

Таким образом, установлено комплексное действие используемых техногенных и оксид-

ных добавок на формирование физико-механических и декоративных свойств образцов пластичного формования из исследуемой глины, что определяет их перспективность для получения лицевого керамического кирпича объемного окрашивания.

Список литературы

1. Умбетова Ш. М. Техногенные отходы предприятий энергетики и пути их вторичной переработки // Вест. КазНТУ, 2009. – № 4. – С. 72–75.

ПРИМЕНЕНИЕ КОВШОВОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ РЕАКЦИОННО-АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТОВ

Е. В. Турушева

Научный руководитель – к.т.н., профессор С. П. Сивков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, пл. Миусская д. 9, katka1988@mail.ru

В современном мире выделяется большое количество парниковых газов, которые оказывают существенное влияние на климат планеты, а именно, могут привести к глобальному потеплению, если выбросы этих газов не будут снижены.

Количество CO₂, выбрасываемого в атмосферу на заводах по производству цемента, составляет 7 % от мирового объема [1]. Связано это с тем, что при обжиге портландцементного клинкера температура в печи достигает 1450 °С. Выбросы CO₂ образуются в процессе декарбонизации известняка, который необходим для по-

лучения основных минералов клинкера, а также при сжигании топлива.

Еще одной из экологических проблем мира является большое количество неиспользуемых отходов разных производств, в частности, металлургических. Часть подобных отходов цементная промышленность может утилизировать в качестве минеральной добавки (или вспомогательного компонента) при помоле цемента за счёт снижения доли клинкера. Переработка данных металлургических отходов положительно скажется как на экологической обстановке, так и на экономике цементных предприятий.

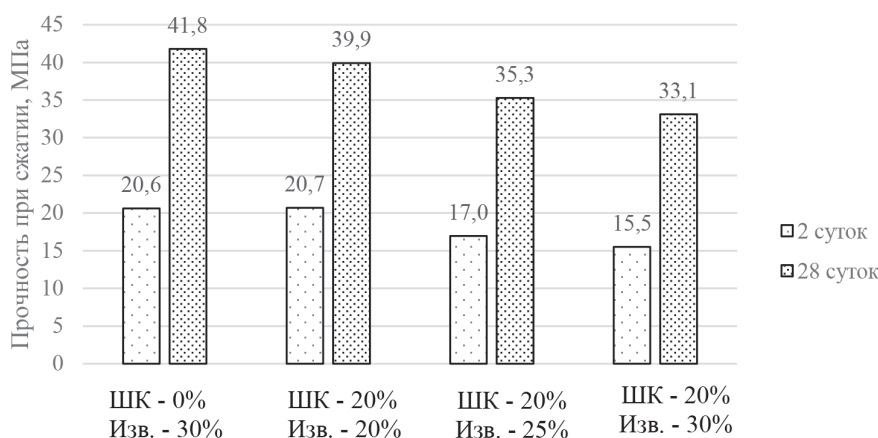


Рис. 1. Прочность при сжатии ЦЕМ I 52,5Н с добавлением металлургического ковшового шлака и известняка

В работе рассмотрен металлургический ковшовый шлак (далее ШК), который образуется в качестве отхода во время выпечки стали в ковш-печи [2]. Химический состав ШК представлен CaO (48 %), Al_2O_3 (22 %), SiO_2 (11 %) и Fe_2O_3 (12 %), которые способны к формированию гидравлически активных минералов. По результатам рентгенофазового исследования в ШК идентифицированы гидравлически активные фазы (82 %): алюминаты кальция представлены алитом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и майенитом $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (суммарно – 48 %), силикаты кальция – белитом $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ α' -, β - и γ - модификаций (34 %). Такой состав обеспечивает ШК высокую гидравлическую активность.

На пути исследований были изучены составы цементов (портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108–2020) с добавлением в разном соотношении ШК Выксунского металлургического завода (Нижегородская область) и известняка (изв.), см. рисунок 1.

Благодаря содержанию в ШК гидравлически активных минералов – силикатов и алюминатов

кальция, вступающих в реакции гидратации с образованием дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, удастся нейтрализовать резкое снижение прочности цемента при введении в него больших количеств минеральных добавок. Так, добавление ШК в цементные модельные смеси незначительно снижает их прочность: например, в цементе с суммарным содержанием добавок 50 % (ШК – 20 %, изв. – 30 %) в возрасте 2 суток падение прочности при сжатии составляет всего 25 % в сравнении с цементом, содержащим 30 % изв., а в возрасте 28 суток – не более 21 %.

Проведенными исследованиями (фазовый и химический составы, физико-механические испытания) показано, что добавка ШК может быть отнесена к новому виду минеральных добавок – реакционноактивным, за счет которых можно увеличить суммарное содержание добавок в цементе без заметной потери его качества. Таким образом, использование ШК – одно из перспективных направлений в технологии производства вяжущих веществ.

Список литературы

1. Всемирный совет предпринимателей по устойчивому развитию (World Business Council for Sustainable Development) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/News/Cement-technology-roadmap-shows-how-the-path-to-achieve-CO2-reductions-up-to-24-by-2050> (дата обращения 09.02.2023 г.).
2. Свенчанский А. Д., Смелянский М. Я. Ч. 2. Дуговые печи. Учебное пособие для вузов, – М.: Энергия, 1970. – 264 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ КАЧЕСТВА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

А. В. Урбанов, А. А. Солодов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

125047, Москва, ул. Миусская д. 9, andreiusurb@gmail.com

В настоящее время, практически ни одно производство цемента не обходится без применения различных технологических добавок, использующихся при помоле клинкера. Использование так называемых интенсификаторов помола приводит к уменьшению количества затрачиваемой энергии на единицу продукции, путем повышения производительности помольных агрегатов. В связи с различием минералогического состава клинкеров и цементов, затруднительно использовать одни и те же интенсификаторы помола, так как в зависимости от природы и типа компонентов, входящих в состав добавки, вносится различный вклад в процесс интенсификации [1].

Модификаторы свойств цемента – это высокоэффективные добавки, позволяющие не только интенсифицировать процесс помола, но и улучшать свойства цемента (текучесть, прочность) [2]. Благодаря комплексному составу добавок можно улучшать пластичность цементов, а также бетонных смесей на их основе, увеличивать раннюю и конечную прочность, регулировать сроки схватывания [3]. Улучшение характеристик цемента с помощью данного типа добавок дает возможность снижать количество цемента на 1 м³ бетона, не теряя в качестве получаемого изделия, что положительно сказывается на экономической составляющей.

В работе были изучены цементы различного минералогического состава, а также цементы, содержащие в своем составе различные минеральные добавки (гранулированный доменный шлак, известняк, пуццолана). В качестве модификаторов свойств применялись следующие добавки: GA-31 (смесь аминов и многоатомных спиртов), GA-35 (смесь многоатомных спиртов), GA-51 (смесь многоатомных спиртов, аминов и регуляторов сроков твердения), GA-80 (комбинация из аминов), GA-31 (комбинация аминов и регуляторов сроков твердения), GA-13 (на основе поликарбоксилатных эфиров).

На первом этапе работы были проведены исследования по влиянию указанных добавок на процессы гидратации и твердения используемых в работе цементов.

Полученные результаты показывают, что для цемента с пуццоланой ЦЕМ II/A-II все изучен-

ные добавки замедляют процессы гидратации и снижают прочность в возрасте 2 сут. Однако в дальнейшем процесс гидратации интенсифицируется, и прочность цементов к 28 сут твердения либо не изменяется, либо возрастает (за исключением добавки GA-35).

Для цемента со шлаком ЦЕМ II/A-III в присутствии всех добавок, за исключением GA-35, прочность и в 2, и в 28 сут возрастает.

Для цемента с известняком ЦЕМ II/A-II в ранние сроки твердения при добавлении добавок GA-35 и GA-23 прочность снижается, в присутствии GA-51 – практически не изменяется, а в случае GA-31, GA-80 и GA-13 – увеличивается. То есть для данного типа цемента для повышения ранней прочности предпочтительнее вводить добавки, содержащие многоатомные спирты и амины. Однако в возрасте 28 сут большинство добавок снижают прочность цемента.

Если говорить о влиянии изученных добавок, то можно прийти к следующим закономерностям:

1) Введение только 0,07 % GA-51 позволяет увеличить начальную и конечную прочность цемента ЦЕМ II/A-II. При использовании других добавок модификаторов качества наблюдается снижение начальной прочности цемента, что является недопустимым фактором.

2) Введение GA-31 и GA-13 в цемент ЦЕМ II/A-II позволяет увеличить прочность в возрасте 2 сут, в то время как прочность в возрасте 28 сут не изменяется и сопоставима с прочностью контрольных образцов.

3) Введение GA-51, GA-80, GA-23 и GA-13 позволяет увеличить раннюю прочность на сжатие в возрасте 2 сут цемента ЦЕМ II/A-III. При этом максимальный прирост по прочности наблюдается при применении GA-51.

4) GA-35 отрицательно влияет на свойства всех изученных в работе цементов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изученные добавки – модификаторы свойств по-разному влияют на прочностные показатели цементов. Для подтверждения механизма действия добавок требуется проведение дальнейших исследований.

Список литературы

1. Шахова Л. Д., Черкасов Р. А., Березина Н. М., Манелюк Д. Б. // *Фундаментальные исследования*, 2014. – Т. 1. – № 7. – С. 295–299.
2. Weibel M., Mishra R. K. // *ZKG International*, 2014. – Vol. 6 (6). – P. 28–39.
3. Assaad J. J., Issa C. A. // *Advanced in Cement Research*, 2015. – Vol. 27 (1). – P. 28–41.

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ОТ СТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМ

А. Н. Усольцев

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

630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, usoltsev@niic.nsc.ru

На текущий момент в солнечной энергетике преобладают солнечные батареи на основе кремния. Их эффективность высокая, но производство дорогостоящее, энергоёмкое и способно принести значительный ущерб экологии.

Постепенное развитие галогенидных перовскитных солнечных элементов на основе галогенидных комплексов свинца привело к достижению рекордной эффективности – КПД на данный момент превышает 25 %, что сравнимо с показателями промышленных образцов кремниевых солнечных батарей. Однако остро стоит проблема высокой токсичности соединений свинца и малой стабильности устройств на их основе. В качестве альтернативы рассматриваются галогенидные комплексы висмута [1], сурьмы и других элементов.

Многообещающим способом изменения оптических свойств галогенидных комплек-

сов является модификация строения анионной части структуры (Рис. 1), а именно введение дополнительных металлов или полигалогенидного фрагмента. Гетерометаллическая система трёхвалентного (висмут) и одновалентного металла (медь, серебро) может дать перовскитоподобную структуру, подобную комплексным соединениям свинца или иные структурные типы, благоприятные с точки зрения применения в солнечных элементах.

С фундаментальной точки зрения, сложность изучения новых галогенидных соединений состоит в том, что на данный момент не обнаружено закономерностей, позволяющих предсказать результат реакции при определённых начальных условиях, а также то, какими свойствами будет обладать полученное соединение. Поиск таких закономерностей мог бы стать не только фундаментально важной задачей, но и

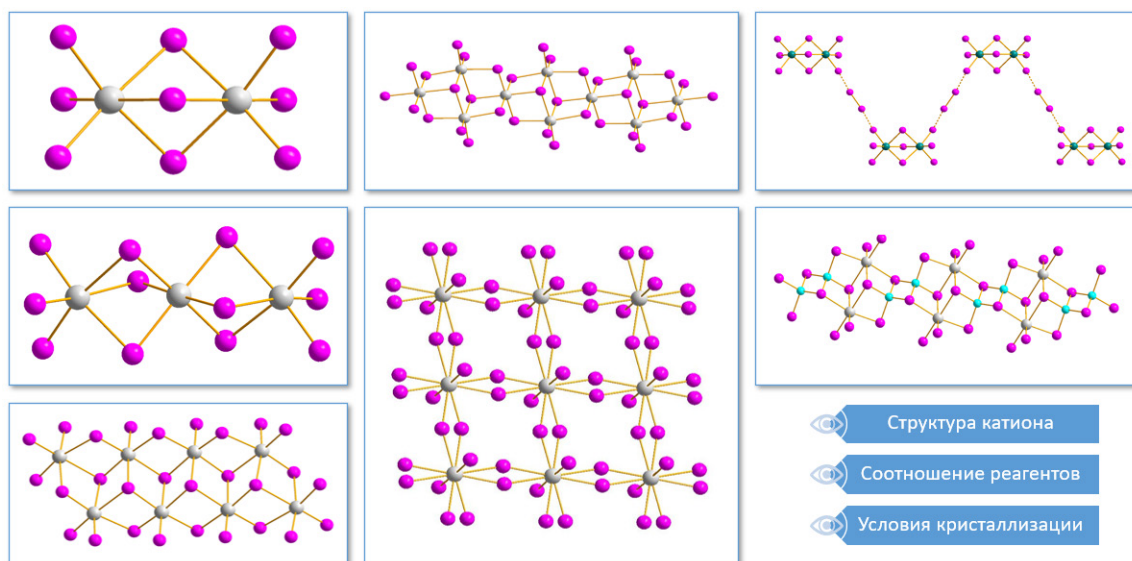


Рис. 1. Структуры анионной части галогенидных комплексов пост-переходных элементов

задачей с явным прикладным значением в фотovoltaических материалах будущего.

Актуальной задачей является также систематическое изучение закономерностей образования новых галогенидных комплексов и изучение их физико-химических свойств. Подробный анализ полученных результатов позволит выявить наиболее перспективные образцы и системы для

дальнейших исследований в современных материалах и, возможно, обнаружить некоторые корреляции между условиями синтеза и структурой продукта, а также между структурой и свойствами полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 21-73-00192).

Список литературы

1. X. Chen, M. Jia, W. Xu, G. Pan, J. Zhu, Y. Tian, D. Wu, X. Li and Z. Shi, *Adv. Opt. Mater.*, 2023. – 11. – 2202153.

ГАЗОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СУРЬМЯНИСТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

Е. Н. Федорова

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Н. С. Николаева

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова»
660123, E.Fedorova@krastsvetmet.ru

При аффинаже концентратов, полученных из сульфидных медно-никелевых руд, часто образуются нецелевые продукты, состоящие из неблагородных элементов (НБЭ) на основе Sb, Te, Se, As, Sn. В Красцветмете сурьмянистые гидроксохлориды формируются в ходе гидрометаллургических операций и, естественно, адсорбируют МПГ, что ведет к их потерям или заклиниванию в технологической цепочке.

Целью работы является поиск способа эффективного разделения МПГ (+Au) от балластных соединений Sb, Te, Se, As, Sn, с суммарным содержанием в них следовых количеств МПГ (+Au).

Объекты исследования (сурьмянистые промпродукты) имеют оксидную/оксихлоридную природу, рентгеноаморфны и состоят из следующих основных элементов (в %): Sb (до 45), Te (до 20), Se (до 10), As + Sn (до 10), при этом содержание МПГ+Au может достигать 7 %, а влажность сырья > 50 %.

Очевидно, что методами «мокрой» химии добиться такой высокой степени очистки сложно. Из-за многокомпонентности сырья подбор сорбционных и экстракционных методик также становится нетривиальной задачей. Электролиз сурьмы из солянокислых сред сопровождается осаждением взрывоопасной модификации сурьмы и интерметаллидов ДМ, а из сульфидно-щелочных сред требует радикального изменения

исходной природы материала. Известен промышленный способ переработки сурьмасодержащего сырья при низком давлении, основанный на возгоночных процессах [1].

В отношении данного материала привлекательными стал метод возгонки с хлорсодержащими реагентами, т.к. хлориды и оксихлориды Sb, Te, Se, As, Sn имеют более высокое давление насыщенного пара относительно хлоридов МПГ, что позволяет селективно их отделять, процессы хлорирования относительно низкотемпературные, а объект исследования уже частично состоит из хлоридов. По литературным данным, в качестве хлорирующих агентов часто используют Cl_2 , HCl , NaCl , NH_4Cl [1]. В данной работе использовали NH_4Cl , который может быть регенерирован и возвращен в процесс.

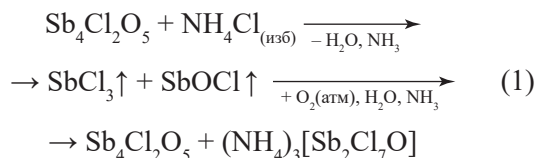
Задачи исследования условно можно разделить на 2 части:

1. Твердофазное хлорирование на модельных и реальных объектах.
2. Гидролиз «сублиматов».

Для понимания фазового состава проведено осаждение Sb (III) и (V) из хлоридных растворов в условиях, имитирующих технологический процесс. Для определения оптимальных параметров (t , атмосфера, соотношение с NH_4Cl) и переноса на реальные объекты провели твердофазное хлорирование на полученных чистых системах.

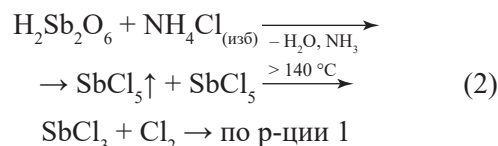
Показано, что по данным РФА (Malvern Panalytical Empyrean, Cu K α , 2 θ = 5°–90°, шаг 0,026°) при добавлении NaOH до pH = 1 гидролиз Sb (III) протекает с образованием фазы: Sb₄Cl₂O₅, а Sb (V): H₂Sb₂O₆.

При исследовании термического поведения механических смесей Sb₄Cl₂O₅ и H₂Sb₂O₆ с NH₄Cl в пропорциях 1:0,5, 1:1, 1:1,5 (STA Netzsch Jupiter F3, атмосфера-воздух, t = 25–700 °C, v = 10 °C/мин) установлено, что потеря массы начинается при t ≈ 200 °C и оптимальное соотношение 1:1 в обоих случаях (Sb (III) общая убыль массы – 98,5 %, Sb (V) – 97,2 %). По результатам РФА субlimат Sb (III) представляет собой четырехфазную систему: Sb₄Cl₂O₅, (NH₄)₃[Sb₂Cl₇O] и две модификации NH₄Cl. Субlimат Sb (V) содержит две фазы: (NH₄)₃[Sb₂Cl₇O] и NH₄Cl. Суммарно твердофазные взаимодействия можно описать следующими уравнениями [2]:



Список литературы

1. Мельников С. М. Сурьма. 2 М.: Металлургия, 1977. – 281–384 с.
2. Tian Q. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. Theoretical simulation and experimental study



При переносе условий эксперимента на реальные объекты была скорректирована только температура процесса – t = 350 °C для интенсификации скорости сублимации и из-за высокой t_{субл} TeCl₄.

Далее полученные субlimаты гидролизовали с коррекцией pH добавлением NH₄OH. NH₄Cl выпаривали и отправляли на рециклинг.

По данным АЭС-ИСП (iCAP-6500) суммарное содержание МПГ (+Au) в полученных су-рьянистых гидроксидах составило следовые количества, что удовлетворяет поставленным целям, в тоже время нелетучие остатки сублимации содержат Sb = 0,1–0,5 %, что свидетельствует об эффективности методики.

ПРИМЕНЕНИЕ АВТОКЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛАТИНА-КОБАЛЬТОВЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗ

Д. С. Хабарова

Научные руководители – к.х.н., доцент Е. Н. Тупикова; д.т.н., профессор И. А. Платонов

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева»
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34, daria.s.khabarova@gmail.com

Высокодисперсные частицы металлов платиновой группы из-за своих функциональных свойств широко применяются в различных областях промышленности. Имеющиеся методы синтеза обладают рядом недостатков и актуальной задачей является разработка эффективных способов получения дисперсных фаз платины с высокими эксплуатационными параметрами. С целью устранения недостатков проводятся исследования по модифицированию способов синтеза частиц или вводят в состав материала добавки-промоторы. Удобным методом формирования дисперсных фаз является способ осно-

ванный на химических превращениях в субкритических или иначе автоклавных условиях.

При повышенной температуре и давления из солей цветных металлов в водных и неводных средах образуются оксиды, обладающие высокими каталитическими свойствами [1–4]. Из водных растворов комплексных соединений платиновые металлы в автоклавных условиях восстанавливаются до металлического состояния [4–8]. Интерес представляют исследования по совместному получению дисперсных фаз, состоящих из платиновых и цветных металлов, в субкритической воде.

В докладе представлены результаты исследования превращений, протекающих в водных растворах комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ или сочетании аммиаков $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, при повышенной температуре и давлении.

Термолиз с использованием автоклавных технологий проводили следующим образом. Во фторопластовый вкладыш заливали водный слабощелочной (pH 8–9) раствор соединения-предшественника. Раствор деаэрировали, герметизировали и нагревали при 190 °С в течение 150 мин с постоянным перемешиванием. Давление внутри герметично закрытого автоклава создавалось за счет водяных паров при заданной температуре и составляло порядка 12,5 атм. Охлаждение проводили на воздухе в течение 12 ч.

С помощью оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой устанавливали полноту превращения соедине-

ний-предшественников в субкритических условиях. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского анализа исходные комплексы путем последовательных превращений переходят в дисперсные порошки размером несколько мкм, которые представляют собой каркасные частицы оксидных фаз кобальта, включающие агломераты частиц металлической платины размером несколько сотен нм.

Дисперсные платина-кобальтовые оксидные фазы были осаждены на металлические подложки. В реакции окисления пропана и н-гексана исследованы каталитические и эксплуатационные характеристики нанесенных частиц.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что применение автоклавных технологий и комплексных соединений-предшественников могут быть положены в основу перспективного метода получения металл-оксидных дисперсных фаз.

Список литературы

1. Маркова М. Е., Гавриленко А. В., Степачёва А. А., Молчанов В. П., Матвеева В. Г., Сульман М. Г., Сульман Э. М. // *Кинетика и катализ*, 2019. – Т. 60. – № 5. – С. 624–632.
2. Маркова М. Е., Степачёва А. А., Гавриленко А. В., Сульман М. Г., Сульман Э. М. // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2017. – № 4. С. 26–28.
3. Stepacheva A. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Sulman M. G., Matveeva V. G., Sulman E. M., Markova M. E. // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2018. – V. 125. – № 1. – P. 213–226.
4. Белоусов О. В., Борисов Р. В., Белоусова Н. В., Зеер Г. М., Романченко А. С. // *Ж. неорганической химии*, 2021. – Т. 66. – № 10. – С. 1380–1386.
5. Галкин А. А., Туракулова А. О., Кузнецова Н. Н., Лунин В. В. // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 305–308.
6. Belousov O. V., Sirotnina A. V., Belousova N. V. // *J. of Siberian Federal University Engineering & Technologies*, 2014. – V. 2. – № 7. – P. 138.
7. Тупикова Е. Н.: дис. ... канд. хим. – Самара: СГАУ, 2003. – 175 с.
8. Борисов Р. В., Белоусов О. В., Жижжаев А. М. // *Ж. неорганической химии*, 2020. – Т. 65. – № 10. – С. 1426–1433.

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ

З. М. Хакимова, К. Р. Дубровина, А. З. Сулейманова
Научный руководитель – д.т.н. профессор А. И. Хацринов

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68

Химической активации цеолит и цеолитсодержащих пород и выделению оксида кремния мешает наличие глинистых, песчаных включений. При активации это приводит к образованию глинистых минералов в рабочем осадке (активированном) и затрудняет процесс фильтрации. Для увеличения активной поверхности

промытой цеолитовой породы ее измельчают и классифицируют на ситах 0,63 мм.

Для активации можно использовать едкую щелочь (NaOH), серную или соляную кислоту. Исходная цеолитсодержащая порода относится к группе цеолитов с кислотными свойствами, содержащих обменные катионы.

Для нас большой интерес представляют кислотные методы, которые позволяют осуществить селективное разделение глинозема и кремнезема на первой технологической операции, что является химическим обогащением бедной алюмосиликатной руды. При разработке кислотных способов возникают затруднения при отделении кремнеземистого шлама от кислых растворов, очистке последних от солей железа, регенерации кислоты и необходимость применения кислотостойкой аппаратуры. Поэтому основное внимание мы сосредоточили на преодолении этих затруднений.

Нами была использована соляная кислота трех концентраций: концентрированная 36 % и разбавленные 20 и 7 %. Эксперименты показали, что использование 36 % кислоты полностью разрушает каркас цеолита, 20 % частично. В то время как 7 % концентрации кислоты достаточно для извлечения алюминия из каркаса цеолита и растворения солей металлов.

Использование промывки водой исходной породы повышает содержание кремнезема с 59,19 % до 85,4 %. Это видно и по анализу состава фильтрата. Фильтрат, полученный без промывки содержит в 1,5 раз больше солей, чем фильтрат образца после промывки.

Изучив данные по получению аморфного оксида кремния, были выделены вероятные этапы проведения этого процесса.

1. Подготовка цеолитсодержащей породы

- промывка природного кускового цеолита от глины, песка и частично от карбонатов проточной водой до осветления последнего;
- сушка промытого цеолита;
- измельчение промытого цеолита и классификация на сите до 0,63 мм.

2. Подготовка кислоты

- определение плотности соляной кислоты и растворение до нужной концентрации;

Список литературы

1. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Кремниевые породы. – М.: МПР РФ, 2007. – 35 с.
2. Дистанов У. Г. Минеральное сырье. Опал-кристобалитовые породы: справочник / У. Г. Дистанов. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 27 с.

- подогрев кислоты расчетного количества до 60–70 °С на электроплитке на песчаной бане.

3. Первая ступень активации цеолита соляной кислотой

- внесение в реакционный стакан с расчетным количеством цеолита горячей соляной кислоты в соотношении Т : Ж = 1 : 2;
- переменное перемешивание реакционной массы;
- поддержка температуры 60–70 °С в реакционной смеси;
- проведение активации в течение 20 минут;
- внесение в реакционную смесь горячей дистиллированной воды в соотношении Т : Ж (H₂O) = 1 : 3.

4. Фильтрация 1 ступени

- фильтрация смеси в горячем виде вакуум-насосом;
- промывка осадка горячей дистиллированной водой не менее 2-х раз.

5. Вторая ступень активации

- внесение в реакционный стакан с осадком от первой ступени горячей соляной кислоты, предварительно подогретой в соотношении 1 ступени;
- проведение активации в течение 20 минут;
- внесение горячей воды в соотношении 1 : 3.

6. Фильтрация 2 ступени

- фильтрация вакуум-насосом;
- промывка осадка горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион
- сушка осадка в сушильном шкафу при 110 °С.

3. Конюхова Т. П. Комплексная (малоотходная) переработка цеолитов, цеолитсодержащих кремнистых пород и опок в широкий ассортимент товарной продукции / Т. П. Конюхова, А. В. Корнилов, Т. Н. Чуприна, О. И. Шаманская // Разведка и охрана недр, 2012. – № 4. – С. 54–55.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ф. Г. Хомидов, У. А. Кодирова, Ж. А. Хонимкулов
Научный руководитель – д.х.н., профессор З. Р. Кадырова

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77А, faha0101@mail.ru

Известно, что алюминаты стронция, как и алюминаты кальция, также обладают свойствами гидравлического связывания. Массача в своей работе [1] подробно изучил системы $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и впервые доказал существование соединений $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а также выявил две модификации существования, высокотемпературного ($\alpha\text{-}4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и низкотемпературного ($\beta\text{-}4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Температурная стабильность для высокотемпературной модификации находится в пределах 1320–1690 °С, а для низкотемпературной 1125–1320 °С.

Поэтому из алюминатов стронция используется в различных сферах, таких как керамических полупроводников, биоматериалы, люминофоры, радиационнозащитные и огнестойкие вяжущие а также для связующие материалы [2]. Среди природных материалов они не встречаются, однако как промежуточные соединения мо-

гут образоваться при формировании извержении горных пород.

Комплексное использование отходов промышленного производства при производстве силикатных и оксидных материалов позволяет создавать их запасы и увеличивать объемы производства за счет экономии природного сырья. В то же время большое значение имеет снижение стоимости материалов и улучшение состояния окружающей среды.

В данной работе показан процесс синтеза моноалюмината стронция золь-гель методом с использованием глиноземсодержащего отработанного катализатора. Следует отметить, что использование золь-гель метода позволяет снизить температуру синтеза материалов и получить материалы с однородной структурой, а также сэкономить энергозатраты на измельчение сырья.

Для синтеза моноалюмината стронция использовали гексагидрат нитрата стронция

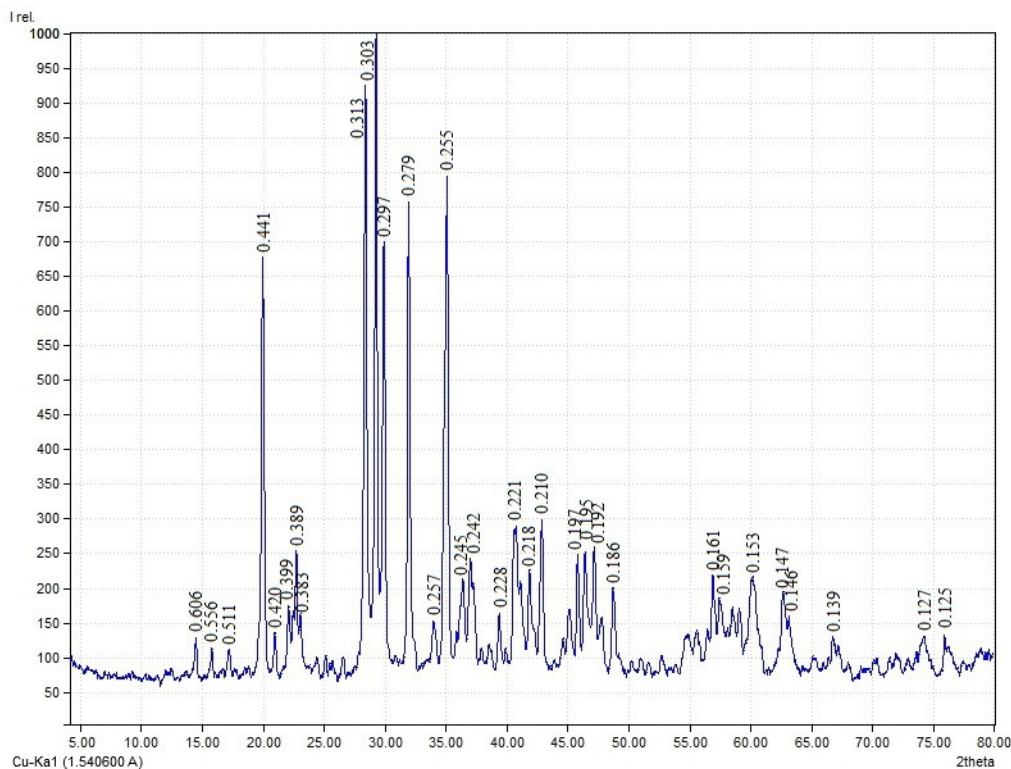


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глиноземсодержащий отработанный катализатор нефтегазовой отрасли, содержащий 94–96 % оксид алюминия, а также азотную и лимонную кислоты. Все добавки смешивали при 70–80 °С в течение 2 часов с помощью магнитной мешалки до образования прозрачного геля. После этого полученный гель сушили в сушильной камере при температуре 125 °С в течение 5 часов до превращения в порошкообразный материал. После этого порошкообразный материал обжигали при температуре 1000 °С в течение 2 часов в муфельной печи СНОЛ-8,2-1100. Результат рентгенофазового анализа синтезированных нанопорошков моноалюмината стронция представлена на рис.

По результатам рентгенофазового анализа исследуемого образца, обожженного при

1000 °С в течение 2 часов, установлено, что кристаллические фазы моноалюмината стронция хорошо сформированы и имеются дифракционные максимумы, соответствующие небольшому количеству $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что на момент синтеза образца кристаллические фазы, принадлежащие другим промежуточным минералам, не обнаружены.

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа определена возможность синтеза моноалюмината стронция на основе отходов глиноземсодержащих катализаторов и нитрата стронция золь-гель методом при температуре 1000 °С в течение 2 часов. Установлено, что количество кристаллических фаз моноалюмината стронция, не изменяется при повышении температуры синтеза от 1000 °С.

Список литературы

1. Massazza F. Cell sistema $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / F. Massazza // *Chim. Indust.*, 1959. – Vol. 41. – Iss. 2. – P. 108–115.
2. Ito S. Phase transition in SrAl_2O_4 / S. Ito, S. Banno // *J. Phys. Chem.*, 1977. – Vol. 105. – Iss. 3–4. – P. 173–178.

РАЗРАБОТКА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ МАГНИЙСИЛИКАТНЫХ ПОРОД

А. О. Чернышов

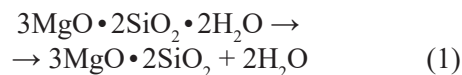
Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ Кижнера Н. А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, tpu@tpu.ru

Современное строительство практически невозможно без вяжущих веществ, а одним из наиболее надёжных и распространённых является портландцемент. Однако месторождения карбонатов кальция и глинистых пород, основных сырьевых материалов при производстве портландцемента, встречаются не везде и не всегда рядом друг с другом, затрудняя организацию в этой местности цементного производства. В таких случаях рационально организовать производство строительных вяжущих веществ из горных пород местного залегания. Породы, сложенные различными силикатами магния, широко распространены на территории России и часто являются отходами горнодобывающей промышленности.

Горные породы сложены двумя основными группами силикатов магния: безводными и гидратными формами. Получение вяжущего вещества основано на переводе исходных компонентов в нестабильное активированное состояние,

в котором они могут проявлять свои вяжущие свойства. Для такого перевода наиболее целесообразно использовать гидросиликаты магния – серпентинитовые породы за счёт возможности создания активированного состояния при их термической обработки с обеспечением процесса дегидратации, протекающего по реакции 1 [1].



Целью данной работы является определение оптимальных условий получения магнийсиликатного вяжущего вещества из серпентинитовой горной породы.

Ранее установлено [2], что продукт низкотемпературного обжига серпентинитов, метасерпентинит, может проявлять вяжущие свойства. В настоящей работе для получения вяжущего вещества на основе метасерпентинита, используется термомеханическая обработка серпентинитовых горных пород месторождений

Сахалина и Урала. В связи с этим основной задачей является определение оптимального режима получения активного вяжущего вещества, способного при затворении дать прочный цементный камень.

В работе использованы образцы серпентинитовой породы месторождений Сахалина и Урала. Исходные серпентиниты были измельчены до полного прохождения через сито № 05, обожжены в диапазоне температур от 650 до 950 °С с шагом 50 °С. Исходные и обожженные пробы серпентинитовой породы подвергались исследованиям с целью определения активности по изменению свойств. Для этого были определены фазовый состав, удельная поверхность и истинная плотность.

Химический состав исходных компонентов и продуктов обжига определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), фазовый состав – методом рентгенофазового анализа (РФА), удельная поверхность – газоадсорбционным методом, истинная плотность – пикно-

метрическим методом. Поведение исходных смесей при нагреве определялось методами термобариметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Продукты обжига исходных серпентинитовых пород представляют собой тёмно-серые и бурые порошки с истинной плотностью от 2,5 до 3,0 г/см³ и удельной поверхностью от 5 до 26 м²/г. Основной фазой в полученных порошках по данным РФА является метасерпентинит $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, проявляющий вяжущие свойства. С ростом температуры обжига активность прокалированных серпентинитовых проб сначала увеличивается до температуры 750 °С, после чего уменьшается – до этой температуры наблюдается уменьшение истинной плотности и увеличение удельной поверхности, а после неё идут обратные процессы. Следовательно, в качестве вяжущего вещества целесообразно использование обожжённого серпентинита в диапазоне температур 650–750 °С.

Список литературы

1. Бирюкова А. А., Тихонова Т. А., Меркибаев Е. С., Хабас Т. А., Погребенков В. М. // *Комплексное использование минерального сырья*, 2016. – Т. 1. – № 2. – С. 88–94.
2. Черных Т. Н. Дисс. ... д-р тех. наук. – Челябинск: Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, 2016. – 329 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЦИРКОНОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА

Ш. М. Шарафеев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30, sms4@tpu.ru

Керамика на основе кристаллической фазы силиката циркония $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ представляет большой интерес для исследований, поскольку она обладает высокой химической стойкостью к действию различных корродиентов, огнеупорностью, а также высокой термостойкостью. Ограниченное применение тонкой технической цирконовой керамики в науке и технике в настоящее время связано с тем, что при ее производстве используется относительно дорогостоящий диоксид циркония.

Перспективным альтернативным способом получения керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ является использование природного цирконового концентрата, подвергнутого плазменной обра-

ботке [1], что позволяет произвести очистку исходного сырья от некоторых нежелательных примесей. Попадая в плазменную струю, силикат циркония диссоциирует и плавится. Получаемый при этом материал (PDZ – от англ. Plasma Dissociated Zircon) представляет собой сферические частицы, состоящие из кристаллического ZrO_2 , зерна которого соединены друг с другом прослойками из кварцевого стекла [2].

Измельченный PDZ представляет собой гомогенную смесь оксидов циркония и кремния, и может быть использован в качестве исходного сырья для синтеза цирконовой и бадделеитоцирконовой технической керамики [3], а также керамических пигментов [4].

В случае синтеза цирконовых пигментов интерес представляет дополнительная химическая активация PDZ с помощью его обработки небольшим количеством гидрофторида аммония (ГДФА) [5]. ГДФА преимущественно взаимодействует с аморфным диоксидом кремния, что приводит к образованию гексафторосиликата аммония (ГФСА), сублимация которого обеспечивает разрушение отдельных зерен материала.

Методика фторидной активации PDZ включала в себя измельчение, смешение с ГДФА, термообработку при 180 °С для проведения реакции фторирования с последующим нагревом при 400 °С для удаления ГФСА. Для синтеза пигментов в полученные материалы вводился оксид кобальта в количестве 2, 4 и 6 % мас. и минерализатор (фторид натрия) в количестве 1 и 2 % мас. Шихты обжигались в электропечи при температурах 900–1100 °С с выдержкой в течение 2 часов.

При фторировании PDZ фторирующий агент взаимодействует не только с кремнеземом, но и с диоксидом циркония с образованием гексафтороцирконата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, который при последующем нагревании разлагается до тетрафторида циркония ZrF_4 .

Полученные пигменты имеют синюю, голубую и сине-зеленую окраску. Основными цвето-

несущими фазами в составе пигментов являются силикат кобальта $\text{Co}_2[\text{SiO}_4]$ синего цвета, а также оксид кобальта (II) CoO зеленого цвета.

Фазовый состав материалов сложен в основном фазами моноклинного диоксида циркония и силиката циркония. Интенсивность рентгеновских рефлексов фазы циркона увеличивается при увеличении температуры обжига, что свидетельствует об увеличении выхода фазы силиката циркония, а также об увеличении степени ее кристаллизации.

Образование окрашенных метастабильных твердых растворов типа $(\text{Co}, \text{Zr})\text{O}_2$ и $(\text{Co}, \text{Zr})\text{SiO}_4$ не обнаружено (анализ дифрактограмм для определения параметров элементарной ячейки проводился в PowderCell 2.4).

Цвет пигментов не меняется после их обработки различными кислотами, что говорит о том, что данные пигменты относятся к классу капсулированных [6]: в их структуре окрашенные соединения кобальта окружены оболочкой из прозрачных кристаллов силиката циркония и диоксида циркония.

Увеличение количества минерализатора приводит к увеличению интенсивности окраски пигментов за счет более полной кристаллизации силиката циркония [7].

Список литературы

1. Rendtorff N. M. et al. // *Proc. Mat. Sci.*, 2012. – № 1. – P. 337–342.
2. Evans A. M., Williamson J. P. H. // *J. Mat. Sci.*, 1977. – № 12. – P. 779–790.
3. McPherson R. Shafer B. V., Wong A. M. // *Comm. of the Am. Ceram. Soc.*, 1982. – № 5. – P. 57–58.
4. McPherson R. et al. // *J. Mat. Sci.*, 1985. – № 20. – P. 2597–2602.
5. Крысенко Г. Ф., Энов Д. Г., Медков М. А. // *Труды Кольского научного центра РАН*, 2015. – № 5. – С. 75–80.
6. Пиц И. В. Масленникова Г. Н. *Керамические пигменты*. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
7. Trojan M. // *Dyes and Pigments*, 1987. – № 8. – P. 129–140.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СОСУДАХ В ПРИСУТСТВИИ РЯДА ДОБАВОК

А. Е. Шершнева

Научный руководитель – д.г.-м.н., заведующий кафедрой О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
644077, Россия, Омск, проспект Мира, 55-А, shershneva.22@mail.ru

В последнее время в мире проявляется устойчивый интерес к процессам минерализации в живом организме. В основе большинства

сердечно-сосудистых заболеваний, которые способствуют таким состояниям, как инфаркт миокарда, мозговой инсульт, внезапная смерть,

лежит атеросклеротическое поражение сосудов. Однако ни одна из теорий, которая могла бы объяснить причины возникновения отложений на стенках кровеносных сосудов, не универсальна, поэтому эффективной профилактики и лечения атеросклероза пока не существует. На сегодняшний день один из вариантов лечения – это протезирование кровеносных сосудов, но при их использовании в организме человека на стенках сосудов происходят отложения, которые приводят к повторному протезированию сосудов и их замене.

Благодаря научным исследованиям, состав плазмы крови человека достаточно изучен. Это позволяет проводить исследования в моделируемом растворе плазмы крови, характеристики которой приближены к физиологическим условиям [1].

Неорганические компоненты плазмы крови представлены макро- и микроэлементами. В крови постоянно наблюдается определенное количество свободных аминокислот [2].

Для модельных экспериментов были приготовлены растворы, в которых регулировали значения pH до физиологического ($7,4 \pm 0,01$). Для получения образцов с добавками вводили рассчитанные концентрации глицина, глутаминовой и молочной кислоты. Для осаждения фосфатов кальция на поверхности сосудистых протезов были подготовлены образцы размером $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм}$. Поверхность образцов очищена и обезжирена. Затем их выдерживали в течение 1 и 2 месяцев в шкафу БИАТРОН (температура $36,6^\circ\text{C}$), после чего образцы вынимали из моделируемого раствора и сушили при комнатной температуре.

Методом РФА был установлен фазовый состав осадков, которые были получены в ходе синтеза, а методом ИК-спектроскопии выявлен функциональный состав полученных осадков. С помощью химических методов (фотометрического определения PO_4^{3-} и комплексонометрического определения Ca^{2+}) был установлен состав

надосадочной жидкости и рассчитан Ca/P коэффициент. Методом оптической микроскопии исследовалась площадь покрытия сосудов отложениями. Полученные образцы подвергались растворению в 0,9 % NaCl и препарате Верапамил с целью изучения процесса деградации осадка при изменении марки сосуда, на котором фиксировались отложения, и времени синтеза.

1. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что твердые осадки на сосудах марок «Витафлон», «Intergard Silver» и «Intergard Synergy» имеют следующий состав:

- в отсутствие добавок состав всех образцов представляет собой карбонатгидроксилапатитом В-типа.
- в присутствии молочной кислоты и глицина образцы состоят из карбонатгидроксилапатита В-типа и витлокита, с преобладанием КГА.
- в присутствии глутаминовой кислоты образцы состоят из карбонатгидроксилапатита В-типа и витлокита, при этом витлокит является преобладающей фазой.

2. По результатам оптической микроскопии отложений на сосудах всех марок установлено, что глутаминовая кислота вызывает появление наиболее интенсивных отложений на сосудах марки «Витафлон», а на сосудистом импланте марки «Intergard Silver» наиболее видимые отложения наблюдаются при введении добавки глицина.

3. Выяснено, что скорость растворения осадков, синтезированных на сосудах всех марок в препарате Верапамил, изменяется в зависимости от вводимой добавки. Наибольшую скорость растворения имеют отложения, полученные на сосудах марки «Витафлон» и «Intergard Silver», синтезированные без органической добавки, а также осадок на сосудистом импланте «Intergard Synergy» с добавкой молочной кислоты.

Список литературы

1. Голованова О. А., Кутузова Ю. А. Изучение характеристик фосфатов кальция, синтезированных из модельных растворов плазмы крови // *Вестн. Ом. ун-та*, 2016. – № 1. – С. 56–62.
2. Голованова О. А. Кристаллизация фосфатов кальция из прототипа плазмы крови в присутствии неорганических и органических примесей // *Кристаллография*, 2019. – Т. 64. – № 3. – С. 477–483.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА AlON

Е. А. Шпанич

Научный руководитель – к.т.н., доцент И. Б. Ревва

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eshpanich@tpu.ru

γ -AlON с эмпирической формулой $Al_{23}O_{27}N_5$ является единственным соединением в псевдо-бинарной системе $AlN-Al_2O_3$, обладающим прозрачностью в видимом, инфракрасном и ультрафиолетовом спектрах. Исключительность материала также обусловлена его высокой прочностью, трещиностойкостью и твердостью. AlON-керамика превосходит пуленепробиваемое стекло по прочности при меньшей толщине и массе, поэтому она применяется для изготовления прозрачных элементов брони солдат и транспорта, инфракрасных куполов для ракет.

Традиционными способами получения AlON-керамики являются сверхвысокочастотное спекание, горячее изостатическое прессование, горячее прессование. Недостатками этих методов является необходимость проведения длительной обработки (от 18 до 24 часов) при высоких температурах (более 1700 °C). Сложность получения оксинитридной керамики традиционными способами заключается в достижении минимальной пористости: с увеличением температуры наблюдается рост зерен и, следовательно, пор между ними.

Снижению температуры и времени спекания может способствовать введение оксидов редкоземельных элементов в качестве легирующих добавок. Исследования в данной области являются актуальными.

В проведенном исследовании были использованы порошки оксида алюминия (Almatis 3000, содержание Al_2O_3 99,7 %), нитрида алюминия (СВС-И, содержание AlN 97,7 %), оксида иттрия Y_2O_3 .

Цель работы: изучение влияния различных количеств оксида иттрия на свойства керамики на основе оксинитрида алюминия.

Всего для эксперимента подготовлено 3 различных состава, в которых варьировалось содержание Y_2O_3 (сверх 100 %), но содержание оксида и нитрида алюминия оставалось неизменно (81,7 % – Al_2O_3 , 18,3 % – AlN). Гомогенизация смесей обеспечена мокрым помолом в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Образцы для исследования в форме дисков диаметром 20 мм изготовлены полусухим прессованием на временной связке поливинилбутирала. После прессования образцы были подвергнуты нагреванию до 600 °C до полного выгорания связки. Для каждого состава проведены два обжига в высокотемпературной печи в атмосфере азота с выдержкой образцов при температуре 1850 °C в течении 6-ти и 8-ми часов.

После обжига с помощью гидростатического взвешивания были определены плотность, пористость и водопоглощение образцов.

Результаты исследования подтвердили теоретические данные о положительном влиянии добавок оксида иттрия на свойства алюмооксинитридной керамики. Достигнута относительная плотность легированных образцов в 94,5 %, нелегированных – 84,8 %.

Анализ образцов одного состава с разным временем выдержки при максимальной температуре показал неэффективность увеличения времени выдержки для Y_2O_3 -содержащих образцов: у состава с 0,6 % мас. Y_2O_3 наблюдали снижение относительной плотности с 94,5 %

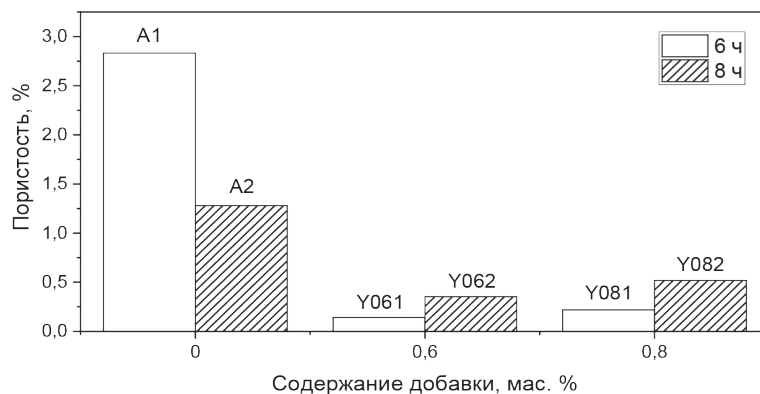


Рис. 1. Пористость образцов керамики с разным временем выдержки

(шифр Y061) до 93,0 % (шифр Y062); у состава с 0,8 % мас. Y_2O_3 уменьшение относительной плотности составило 3,2 % (с 93,2 % для шифра Y081 до 90,0 % для шифра Y082). Увеличение времени выдержки с 6 до 8 часов для легированных составов привело к росту пористости в 2,2 раза. Нелегированные образцы с восьмичасовой выдержкой (шифр A2) обладают вдвое меньшей пористостью по сравнению с дисками, спекаемых в течении 6 часов (шифр A1), также наблюдали уменьшение относительной плотности с 84,8 % до 84,0 %.

Диаграмма зависимости пористости составов керамики от содержания легирующей добавки приведена на рисунке 1.

Наименьшие пористость и водопоглощение, наибольшая плотность обнаружены у образцов с содержанием 0,6 % оксида иттрия с шестичасовой выдержкой при максимальной температуре (шифр Y061). Добавление Y_2O_3 в количестве 0,6 мас. % способствовало уменьшению пористости AlON-керамики в 20 раз (с 2,82 % до 0,14 %), снижению водопоглощения в 17 раз (с 8,6 % до 0,5 %) и увеличению плотности на 12 % (с 3,13 г/см³ до 3,50 г/см³) по сравнению с нелегированным составом с тем же временем выдержки (шифр A1).

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ал. А. Эминов, С. С. Таиров

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующая лабораторией
«Химия и химическая технология силикатов» З. Р. Кадырова

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Узбекистан, Ташкент*

Высокопрочная керамика обладает комплексом физико-механических и технологических характеристик такие, как твердость, прочность, износостойкость и др. Эти материалы широко используются для изготовления изделий конструкционного назначения, в том числе в качестве футеровочных элементов помольно-дробальных агрегатов.

В настоящее время во многих производствах применяют мелющие тела из уралита, в состав сырьевой шихты, которого входят глинозем, глина, доломит. Мелющие тела из уралита изготавливают методом пластического формования, а температура обжига обычно не превышает 1450 °С.

Основные физико-механические свойства: плотность спекшегося уралита составляет 3,94–3,09 г/см³, открытая пористость – менее 0,1 %, закрытая пористость обычно составляет 1,2–2,1%. Прочность образцов при изгибе колеблется в пределах 115–145 МПа. Петрографически определено, что размер кристаллов корунда составляет 4–6 мкм. Игольчатые кристаллы муллита размером от 3 до 9 мкм наблюдаются в аморфной изотропной фазе, которая распределена вокруг кристаллов корунда в виде непрерывных прослоек толщиной до 11 мкм. Содержание

стекловидной фазы в материале составляет – 15–25 %. Оксиды кальция и магния образуют с оксидом алюминия и кремния алюмосиликаты сложного состава.

При использовании мелющих тел из уралита в промышленных мельницах их износ составляет около 0,1 % час, что приводит к загрязнению измельчаемых материалов, а также к частым ремонтам мельниц и необходимости постоянной замены отработанных мелющих тел с новыми. Анализ литературных данных показывает, что исследование, проводимые в области разработки новых материалов для мелющих тел, в основном связаны с модифицированием состава и свойств уралита. Основные направления этих разработок – повышение плотности материала и снижение количества стекловидной фазы.

Цель нашей работы заключается в разработке износостойкой керамики на основе глиноземсодержащих отходов для использования ее в качестве мелющих тел (в основном приводятся результаты испытаний разработанных мелющих тел с различным содержанием глиноземсодержащих отходов, изготовленных в ИОНХ АН РУз для оснащения мелющих агрегатов ОАО “CERAMICS PLUS”. Содержания глино-

Таблица 1.

Параметры испытаний	Материал				
	УГО-1	УГО-1*	УГО-2	УГО-3	уралит
Первоначальная масса мелющих тел, г	1410,0	1405,0	1408,0	1403,0	1405,0
Потеря массы мелющих тел, г	8,0	15,0	1,8	1,4	17,0
Дисперсность измельчаемого материала после 144 ч помола (минимальная/максимальная), мкм	5/26	5/23	5/25	5/22	5/29
Истираемость, %/ч	0,0030	0,0060	0,0008	0,0006	0,0080

земсодержащих отходов в керамике составляет 40–70 % (здесь и далее – массовые содержание).

Были изготовлены и испытаны на износостойкость три разработанные состава высокопрочного керамического материала.

Материал УГО-1 – модифицированный уралит с уменьшенным содержанием глины и доломита, содержащий добавки оксида цинка и оксида бария. Количество глиноземсодержащих отходов составляет 70 %. Температура обжига образцов мелющих тел – 1450 °С. Плотность полученного материала – 3,35 г/см³, размер кристаллов корунда – 4–6 мкм, предел прочности при трехточечном изгибе – 250 ± 20 МПа.

Материал УГО-2 – модифицированный материал с содержанием глиноземсодержащих отходов 75 %. Температура обжига – 1456 °С. Фазовый состав представлен корундом, муллитом,

клиноэнстатитом и некоторыми промежуточными фазами. Размер кристаллов корунда составляет 4–6 мкм, средняя плотность мелющих тел – 3,78 г/см³, предел прочности при изгибе – 365 ± 35 МПа.

Материал УГО-3 – представляет собой керамику УГО-2, дополнительно модифицированную оксидом марганца. Температура обжига – 1520 °С. Плотность мелющих тел – 3,75 г/см³, предел прочности при изгибе – 345 ± 25 МПа. Цвет материала розовый.

Таким образом, полученные керамические материалы на основе глиноземсодержащих отходов по своим техническим характеристикам (таблица) обладают высокими показателями прочности, истираемости и потери массы при эксплуатации в мелющих агрегатах.

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

(СУПРА)МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРАТЕГИЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СИСТЕМ

М. А. Кинжалов

*Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Университетский пр. 26.*

*Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Томский политехнический университет
Томск, пр. Ленина, д. 43-А, m.kinzhlov@spbu.ru*

Люминесцирующие при комнатной температуре соединения переходных металлов динамично используются для изготовления органических светоизлучающих диодов, а также применяются в качестве хемосенсоров и фотокатализаторов. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в комплексах переходных металлов, обусловленное эффектом тяжелого атома, способствует быстрому интеркомбинационному переходу и формально запрещенному по спину триплетному излучательному распаду – фосфоресценции. Фотофизические свойства, такие как цвет эмиссии и её эффективность, в первую очередь, определяется выбором металлоцентра и донорными свойствами органического лиганда; в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с конформацией молекул и кристаллической упаковкой, определяемой, в частности, межмолекулярными нековалентными взаимодействиями. Межмолекулярные нековалентные взаимодействия обладают значительно меньшей энергией по сравнению с ковалентными связями, однако, несмотря на их невысокую энергию во многих случаях нековалентные взаимодействия действуют коллективно, поэтому сумма их действий может играть значимую роль в формировании кристаллической упаковки. Таким образом, глубокое понимание агрегации, управляемое нековалентными взаимодействиями в твердом состоянии, служит подспорьем в создании светоизлучающих материалов с прогнозируемыми фотофизическими свойствами.

Большинство из идентифицированных в люминесцирующих соединениях переходных

металлов нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные связи, (внешняя неподеленная электронная пара)– π -система и ряд других взаимодействий) не вызывают значительного переноса заряда и, следовательно, сами по себе оказывают незначительное влияние на энергию излучения, однако могут понижать скорость безызлучательного рассеивания энергии вследствие повышения структурной жесткости молекул. В этом отношении перспективным подходом к получению улучшенных кристаллических форм люминесцирующих комплексов является получение со-кристаллов. В со-кристаллах молекулы разных типов закономерно чередуются так, что общая структура описывается элементарной ячейкой, в которой строго определенные позиции заняты молекулами определенного сорта. Примеры направленного использования нековалентных взаимодействий для создания металлолюминофоров с улучшенными эмиссионными характеристиками на основе аддуктов циклометаллированных комплексов платины(II) приведены на рисунке 1.

С другой стороны, образование таких нековалентных взаимодействий как π - π стекинг и металлофильные взаимодействия может привести не только к изменению эффективности излучения, но и к появлению нехарактерных для неагрегированных молекул оптических свойств за счет появления дополнительных возбужденных состояний. Например, образование металлофильных платина-платина взаимодействий в плоскоквадратных комплексах платины (II)

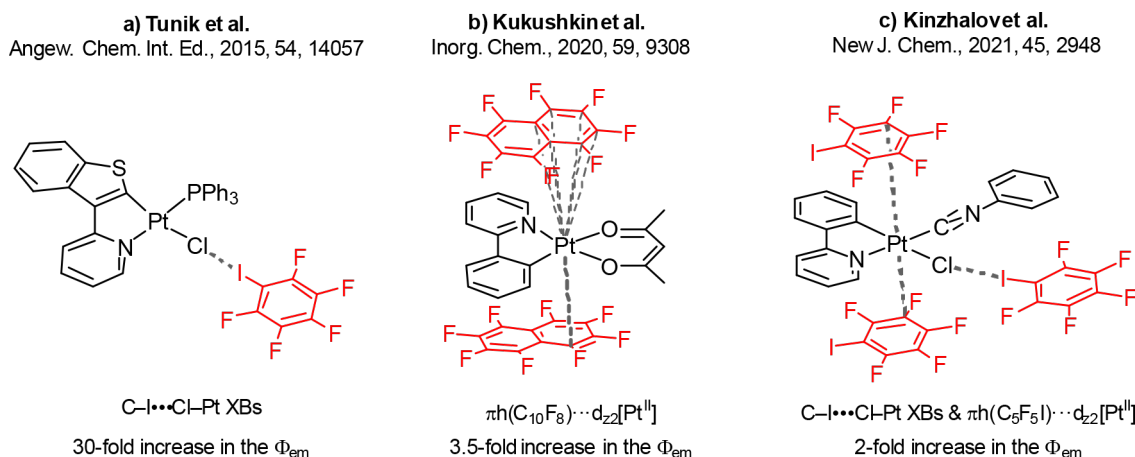


Рис. 1. Примеры направленного использования невалентных взаимодействий для создания металлолюминофоров с улучшенными эмиссионными характеристиками на основе аддуктов циклометаллированных комплексов платины (II)

Polymorph-dependent Phosphorescence

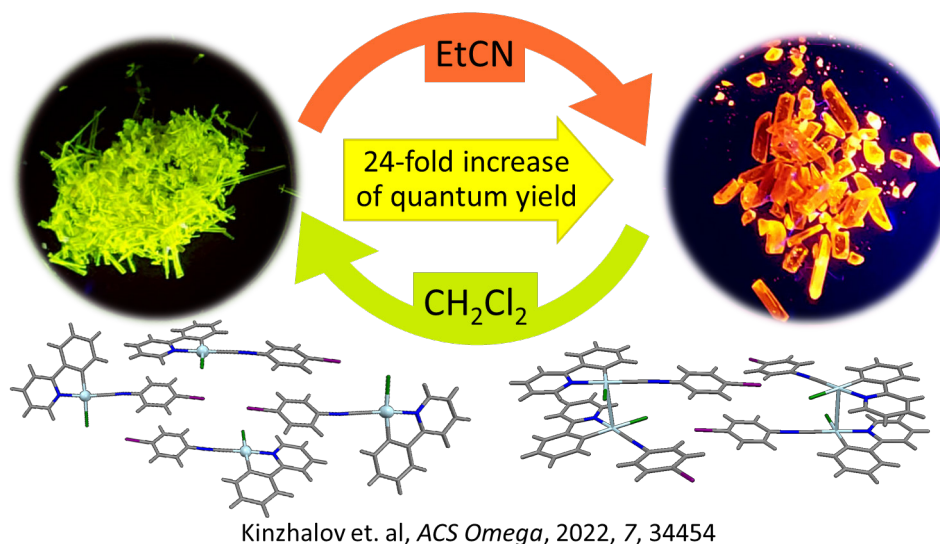


Рис. 2. Полиморфо-зависимая люминесценция изоцианидного комплекса платины (II)

изменяет профиль излучения и сдвигает излучение в красную область за счет появления низкоэнергетического возбужденного состояния, обусловленного переносом заряда со связи металл-металл на лиганд. На рисунке 2 представлен репрезентативный пример фосфоресцирующего комплекса платины (II) с полиморфо-зависимыми оптическими свойствами. В этом примере управление оптическими свойствами люминофора достигается выбором органического растворителя на этапе процесса кристаллизации – зеленый люминофор образуется при использовании дихлорметана, оранжевый – ацетонитрила. Оба люминофора имеют одинаковый состав и молекулярную структуру, а

разница в цвете излучения объясняется разным взаимным расположением молекул в кристаллах и их взаимодействием друг с другом.

Таким образом, методы супрамолекулярной химии позволяют управлять фотофизическими свойствами комплексов переходных металлов, при этом доминирование одних типов нековалентных межмолекулярных взаимодействий над другими может быть достигнуто за счет разумного дизайна лигандов.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Мегагрант» (№ 075-15-2021-585).

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ХИМИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭНДОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАНДИДАТОВ ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Е. В. Лидер

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева 3, lislalider@ngs.ru*

Несмотря на значительные успехи современной медицины в диагностике и лечении онкологических заболеваний, проблема распространенности злокачественных новообразований остается одной из самых серьезных в здравоохранении. В последнее время спектр направлений медикаментозного лечения опухолей значительно расширился за счет новых методов, например, таргетной терапии и иммунотерапии, однако традиционная химиотерапия до сих пор является одним из основных этапов во многих протоколах. Для лечения некоторых агрессивных типов рака, а также на запущенных стадиях, и когда другие виды медикаментов не дали результатов, применяется платиновая химиотерапия. Препараты на основе платины обладают широким спектром побочных эффектов, связанных с низкой специфичностью этих лекарств, таких как угнетение кроветворения, выраженное нарушение функций печени и почек, ухудшение состояния периферической нервной системы. Поэтому актуальной задачей является разработка новых противоопухолевых препаратов с высокой специфичностью и эффективностью, в том числе против устойчивых видов рака. Одним из направлений является поиск потенциальных противоопухолевых агентов на основе эссенциальных металлов (жизненно необходимых человеку микроэлементов), которые, как предполагается, будут менее токсичными по сравнению с платиновыми аналогами. К таким соединениям относятся находящиеся на первой стадии клинических испытаний координационные соединения меди (II) с общей формулой $[\text{Cu}(\text{олигопиридин})\text{L}]\text{NO}_3$, где L – аминокислота или ацетилацетонат, под общим запатентованным названием *Casiopéinas*[®].

Стратегией дизайна новых лекарственных средств является модификация существующих препаратов, заведомо обладающих значительным клинически значимым противоопухолевым эффектом. Нашей научной группой ведется работа по получению разнолигандных комплексных соединений ряда эндогенных металлов

(Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II)) с производными тетразола (5 бензилтетразол, 5-метилтетразол, 5-фенилтетразол, 5-(4-хлор-фенил)тетразол и другими), пиридина (1,10-фенантролин, 2,2' бипиридин, 2,2'-би-4-пиколин, 4,7-диметил-фенантролин, фенантролин-5,6-дион) и фенилфосфина. Все соединения проходят первичную характеризацию набором физико-химических методов: элементный и рентгенофазовый анализ, ИК- и ЭПР-спектроскопия, термогравиметрия. Молекулярные и кристаллические структуры большинства полученных комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для изучения возможности биомедицинского применения, которая предполагает перевод твердофазных образцов в растворы, для наиболее перспективных комплексов было исследовано поведение в биосовместимых растворах методами масс-спектрометрии с распылением в электрическом поле, электронной спектроскопии поглощения, ЭПР-спектроскопии замороженных растворов комплексов, кондуктометрии. Это позволило сделать выводы об устойчивости комплексов и о возможных формах, присутствующих в растворах.

Скрининг цитотоксических свойств комплексов эндогенных металлов проводили *in vitro* с помощью прибора IN CellAnalyzer 2200 (GE Healthcare, UK) методом двойного окрашивания клеток флуоресцентными красителями Hoechst 33342 и пропидием йодидом (PI), предоставляющим возможность оценки процента живых, апоптотических и мертвых клеток. В работе использовали несколько опухолевых клеточных линий человека: Нер-2 (карцинома гортани), MCF-7 (аденокарцинома молочной железы), НерG2 (гепатокарцинома), а также неопухолевых HEK293-A (эмбриональные клетки почек) и MRC-5 (фибробласты) для оценки селективности исследуемых комплексов.

Анализ полученных данных свидетельствует о согласованности с закономерностями цитотоксических свойств в ряду комплексов серии

Casiopéinas®: комплексы на основе 1,10-фенантролина более активны, чем аналогичные на основе 2,2'-бипиридина. Изучение цитотоксической активности на нераковых клеточных линиях позволило рассчитать индексы селективности, значения которых указывают на то, что соединения на основе 2,2'-бипиридина, будучи

в целом менее токсичными для раковых клеток, обладают большей селективностью, что делает их перспективными для дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20 73-10207).

АНТАГОНИСТЫ ФИБРИНОГЕНОВЫХ РЕЦЕПТОРОВ – RGD-МИМЕТИКИ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИАГРЕГАНТОВ

В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, pavlovsky@tpu.ru

Причиной развития ряда таких опаснейших сердечно-сосудистых заболеваний как стенокардия, тромбоэмболия, инфаркт и инсульт является процесс тромбообразования [1]. Формирование агрегатов происходит в результате образования связей между активированными тромбоцитами и фибриногеном плазмы крови в местах повреждения сосудов. Ответственным за связывание фибриногена является фибриногеновый рецептор (интегрин $\alpha_{IIb}\beta_3$). Для профилактики и лечения тромбозов применяют антикоагулянты, фибринолитики и антиагреганты. Последние ингибируют агрегацию и адгезию тромбоцитов. Среди антиагрегантов наибольший интерес вызвали антагонисты рецепторов фибриногена ($\alpha_{IIb}\beta_3$), расположенных на поверхности тромбоцитов [2, 3].

Большинство антагонистов $\alpha_{IIb}\beta_3$ являются пептидомиметиками, которые имитируют RGD-последовательность α -цепи фибриногена (RGDF 95-98, RGDS 572-575).

Антагонисты фибриногеновых рецепторов являются наиболее сильными антитромбоцитарными препаратами, т. к. блокируют ключевую конечную стадию агрегации – образование супрамолекулярных комплексов фибриноген-фибриногеновый рецептор, независимо от того, какой из агонистов спровоцировал процесс агрегации.

Препараты Abciximab, Eptifibatide и Tirofiban доказали свою эффективность в медицинской практике, однако имеют некоторые недостатки, наиболее существенным из которых является побочный эффект – тромбоцитопения у ряда пациентов. Предполагают, что тромбоцитопения обусловлена иммунологическим ответом организма на конформационные изменения в $\alpha_{IIb}\beta_3$ при связывании с RGD миметиками [4].

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского политехнического университета.

(Проект Приоритет-2030-НИП/ИЗ-009-0000-2023).

Список литературы

1. A. Tello-Montoliu, E. J. Jover, Rivera, M. Valdés, D. J. Angiolillo, F. Marín, // *Curr. Med. Chem.*, 2012. – 19. – 406.
2. X. Wang, R. T. Dorsam, A. Lauver, H. Wang, F. A. Barbera, S. Gibbs, D. Varon, N. Savion, S. M. Friedman, G. Z. Feuerstein // *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 2002. – 303. – 1114.
3. N. Clappers, M. A. Brouwer, F. W. Verheugt // *Heart* 2007. – 93. – 258.
4. A. A. Krysko, B. M. Chugunov, O. L. Malovichko, S. A. Andronati, T. A. Kabanova, T. L. Karaseva, A. V. Kiriya // *Bioorg & med. Chem. Let.*, 2004. – 14. – 22. – 5533–5535.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГИДРАЗИНА В СИНТЕЗЕ ХАЛЬКОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Б. Розенцвейг

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1, i_roz@iriokh.irk.ru

Непрерывное расширение сфер применения халькогеноорганических соединений в материаловедении, биологии, медицине, органическом синтезе и в решении многих теоретических проблем органической химии постоянно стимулирует развитие новых методов халькогеноорганической химии. В большинстве случаев сырьем для получения органических халькогенидов и халькогенсодержащих гетероциклов служат доступные прекурсоры – элементные халькогены, дихалькогениды. Их перевод в активные нуклеофильные реагенты, используемые в ре-

акциях с доступными органическими галогенидами, представляет собой восстановительный процесс, и для его осуществления разработано большое число восстановителей, среди которых важное место занимает гидразин, используемый в виде коммерчески доступной формы – гидразингидрата.

В докладе представлены возможности использования гидразина в синтезе халькогеноорганических соединений, которые перспективны в последующих химических превращениях и в создании новых материалов.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ С ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

Н. А. Семенов, Е. А. Радюш, Е. А. Чуланова

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, дом 9, klaus@nioch.nsc.ru

1,2,5-Халькогенадиазолы широко применяются в качестве π -акцепторов для получения анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и в полисопряженных полупроводниковых материалах в органической электронике [1]. Недавно открыта способность халькогенадиазолов образовывать супрамолекулярные комплексы с основаниями Льюиса посредством т.н. «халькогенной связи» – вторичного связывающего (нековалентного) взаимодействия между основанием Льюиса (LB) и электрофильным атомом халькогена. С точки зрения электростатики, происходит взаимодействие локального отрицательного заряда на поверхности молекулы нуклеофила с областями положительного электростатического потенциала на поверхно-

сти молекулы рецептора, которые называют σ - и π -дырами, обозначенными голубым и синим цветом на карте поверхностного электростатического потенциала (слева на рисунке). Образование таких комплексов сопровождается появлением полос переноса заряда в спектрах поглощения в видимой области, что может быть использовано для дизайна оптических сенсоров на анионы [2]. В докладе обсуждаются синтез, особенности строения, термодинамические и оптические свойства таких супрамолекулярных комплексов в растворе и в кристаллическом состоянии, в т. ч. релевантные возможным применениям.

Работа поддержана грантом РНФ 21-73-10291.

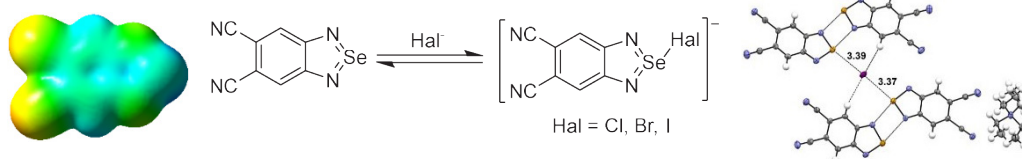


Рис. 1.

Список литературы

1. Chulanova E. A., Semenov N. A., Pushkarevsky N. A., Gritsan N. P., Zibarev A. V. // *Mend. Comm.*, 2018. – V. 28. – I. 5. – P. 453–460.
2. Radiush E. A., Pritchina E. A., Chulanova E. A., Dmitriev A. A., Bagryanskaya I. Y., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., Gritsan N. P., Zibarev A. V., Semenov N. A. // *New J. Chem.*, 2022. – V. 46. – P. 14490–14501.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

А. С. Смирнов

Научный руководитель – к.фарм.н., доцент, заведующий кафедрой экономики
и управления (ORCID 0000-0002-1467-6234) А. С. Орлов

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет
197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 14, asmirnov@acticompr.ru

В данной статье представлены результаты анализа производства активных фармацевтических субстанций на территории Российской Федерации с 1991 по 2022. Освещены исторические причины современного состояния и основные проблемы развития производства активных компонентов. Рассмотрены различные мероприятия и меры поддержки государством фармацевтической отрасли и промышленности в целом. На примере компании «Активный компонент» показана реализация таких мер и механизмов поддержки.

До начала экономических реформ производство фармацевтических субстанций находилось на достаточно высоком уровне. Отечественная промышленность обеспечивала не только свои заводы по выпуску готовых лекарственных форм, но и многие другие заводы Европы и Америки. Готовые субстанции за рубежом закупались довольно редко. Ассортимент производимых субстанций в СССР включал 429 наименований: 350 – синтетические лекарственные препараты, 54 – антибиотики, 25 – витамины. Основное их число выпускалось на таких предприятиях химико-фармацевтической промышленности, как:

- Комбинат «Акрихин» 75 наименований (работает по настоящее время);
- Химико-фармацевтический комбинат «Фармакон» 49 наименований (ликвидирован в 2022 году);
- Усолье-Сибирский химико-фармацевтический комбинат 40 наименований (работает по настоящее время);

- Новокузнецкое химико-фармацевтическое объединение «Органика» 41 наименование (работает по настоящее время);
- Курское химико-фармацевтическое объединение «Курскфарм» 34 наименования (работает по настоящее время);
- НПО «Фермент» Литва 5 наименований (работает по настоящее время);

С начала 1990-х годов производство активных фармацевтических субстанций (АФС) стало резко снижаться. За период с 1992 по 2008 гг. объемы производства АФС в России сократились более чем в 20 раз. Перестроечный период затронул и производство АФС. Это привело к тому, что с учетом мощностей, оставшихся в странах ближнего зарубежья, были демонтированы или утратили свое значение по другим причинам мощности по выпуску 132 наименований АФС. По оценке экспертов, в 1990–2000 гг. в РФ было ликвидировано до 90 % производственных мощностей по синтезу фармацевтических субстанций. В начале XXI века данный тренд имел продолжение [2].

Только в 2002–2004 гг. были выведены производственные мощности в объеме 2,935 условных тонн АФС. В 2005 году использование мощностей по производству АФС составило 22,4 % от прежних масштабов производства, в том числе по витаминам – 23,9 %, по антибиотикам – 5,5 %, по лекарственным средствам синтетического происхождения – 26,7 %. Особенно тяжелое положение сложилось в сфере научно-исследовательских и опытно-конструкторских

работ, направленных на создание и освоение производства новых высокоэффективных АФС. В этой сфере не только не произошло изменений к лучшему, а наоборот, продолжилась деградация научно-технического потенциала. Заводы по производству лекарственных препаратов (ЛП) перешли на использование АФС, предложенных иностранными поставщиками, отдавая предпочтение продукции Китая и Индии как более дешевой и АФС из стран Европы как современным и высокоэффективным. Объем их поставок увеличивался пропорционально росту объемов выпуска ЛП. С позиции национальной безопасности страна в решении проблемы лекарственного обеспечения стала зависимой от иностранных поставщиков АФС.

В 2010 г. российский фармрынок был подвержен значительному воздействию со стороны государства. Принятие законов «Об обращении лекарственных средств», «Об обязательном медицинском страховании», ст. 70 ПФЗ «Об основах охраны здоровья граждан», Декларации о расширении государственных программ лекарственного обеспечения, развитие Федеральной целевой программы «Поддержка отечественного фармпрома», а также развитие региональных программ модернизации здравоохранения, кластеризация и т. д. – все это в той или иной степени сказалось на результатах развития рынка в 2010 г. Основной тенденцией 2011 года можно назвать формирование «фармацевтических кластеров».

Одним из факторов, который влияет на динамику фармацевтического рынка в РФ в 2014 году, является введение требований по обязательному соблюдению стандартов производства GMP (Good manufactured practice) с 01.01.2014 (ФЗ «Об обращении лекарственных средств» № 61-ФЗ). Закрытие предприятий, которые невозможно модернизировать, может привести к сокращению предложения и росту цен на отечественные медикаменты, что повлекло за собой снижение производства субстанций. Результатом этого стало снижение обеспеченности российских фармацевтических производителей отечественными субстанциями, показатель которой составил в 2019 г. лишь около 20 % (см. Рисунок 1) [3].

В 2017 году была разработана федеральная целевая программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года

и дальнейшую перспективу». Ее стратегия заключается в том, чтобы с помощью технологической модернизации обеспечить производства отечественными предприятиями синтетического и биотехнологического сырья АФС для производства готовых лекарственных препаратов.

В условиях глобализации отечественный фармацевтический рынок тесно связан с мировым в силу высокой доли импортных ЛС на нем, к тому же возможности производства дженериков зависят от сроков истечения патентной защиты оригинальных ЛП иностранных компаний.

В 2019 г. благодаря реализации в рамках национального проекта «Здравоохранение» направления, связанного главным образом с организацией онкологической помощи населению, драйвером роста фармацевтического рынка впервые стал госсегмент и закупка дорогостоящих препаратов. Благодаря этому снижение темпов роста российского фармрынка во многом неожиданно приостановилось [4].

Объем фармацевтического рынка России в 2020 году превысил 2040 млрд рублей, что на 9,8 % выше, чем показатель 2019 года. На конечные итоги по фармрынку в 2020 году влияли потребитель и его реакция на Covid-19, а именно фактор изменения потребительского спроса. Повышенный спрос на ту или иную группу препаратов, возникающий на фоне новостей о методах лечения коронавирусной инфекции, приводили к росту продаж, а иногда и дефектуре, так как производители не всегда были готовы своевременно закрыть потребность [5].

Производство активных фармацевтических субстанций лежит в основе сырьевого обеспечения производства лекарственных препаратов и во многом определяет количественные и качественные возможности фармацевтической промышленности. Кроме того, именно на стадии производства фармсубстанций находит реализацию большинство научных и технических инно-

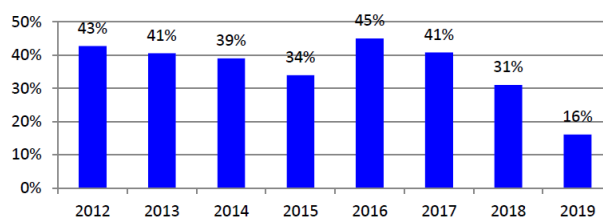


Рис. 1. Доля внутреннего спроса на фармсубстанции, обеспечиваемая собственным производством Российской Федерации в 2012–2019 гг.

ваний в сфере фармацевтики, что делает именно данную подотрасль одновременно и поставщиком, и потребителем инноваций, определяющим технологический уровень фармацевтической промышленности. Однако, несмотря на столь высокую значимость производства фармстанций, можно констатировать, что в настоящее время уровень его развития в России не отвечает задачам развития фармацевтической отрасли. На данный момент только 6 % фармпроизводителей обеспечены отечественными субстанциями для выпуска ЖВНЛП [3].

Серьёзным испытанием для производителей становится поиск земельного участка под производство со всеми необходимыми требованиями и условиями для организации тонкого химического синтеза, но вопрос может быть решен благодаря Закону № 116-ФЗ «Об особых экономических зонах в РФ». Особая экономическая зона (ОЭЗ) – часть территории Российской Федерации, которая определяется Правительством Российской Федерации и на которой действует особый режим осуществления предпринимательской деятельности, а также может применяться процедура свободной таможенной зоны. Финансирование создания объектов инженерной, транспортной, социальной, инновационной и иных инфраструктур особой экономической зоны за счет средств федерального бюджета, бюджетов субъектов Российской Федерации, местных бюджетов осуществляется в соответствии с бюджетным законодательством Российской Федерации.

Если компания стала резидентом ОЭЗ, то для нее предоставляются следующие льготы и преференции:

- Федеральный налог на имущество: 0 %, 10 лет;
- Федеральный земельный налог: 0 %, 5 лет;
- Федеральный налог на прибыль: 3 % до 31.12.2020, 2 % после 31.12.2020;
- Региональный налог на прибыль: от 5 % (первые 10 лет) до 13,5 % (после 15 лет);
- Федеральный НДС: 0 % внутри ОЭЗ;
- Региональный транспортный налог: 0 %, 10 лет;
- Льготная цена на аренду земли и ее выкуп в собственность.

При этом есть гарантия от неблагоприятного изменения законодательства о налогах и сборах.

Если инвестор имеет серьезные планы развития высокотехнологичного производства (объем инвестиций превышает 750 млн руб. без НДС), то может рассчитывать на государственную поддержку в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 708 от 16.07.2015 года в виде СПИК – специального инвестиционного контракта. Это соглашение между промышленным инвестором и государством, в котором фиксируются:

- гарантии стабильности налоговых и регуляторных условий и осуществление мер стимулирования деятельности в сфере промышленности;
- обязательства инвестора в предусмотренный соглашением срок создать (или модернизировать) и освоить производство промышленной продукции.

Срок действия СПИК равен сроку выхода проекта на операционную прибыль + 5 лет (но всего не более 10 лет). СПИК может дать упрощенный доступ к государственным заказам, налоговые льготы, стабильность налоговых и регуляторных условий для бизнеса, специальные федеральные и региональные меры стимулирования, в частности, предоставление в аренду земельного участка, находящегося в государственной или муниципальной собственности, без проведения торгов, инфраструктурные обязательства, упрощенные процедуры участия в субсидиарных программах.

К середине 2019 года имеются (подписаны), одобрены или находятся на стадии рассмотрения СПИК следующих представителей фармацевтической индустрии:

ООО «АстраЗенека Индастриз», Калужская область;

ООО «ГЕРОФАРМ», Санкт-Петербург;

АО «Санофи Россия», Орловская область;

ЗАО «Биокад», Санкт-Петербург;

ООО «Гротекс», Санкт-Петербург;

ООО «НоваМедика», Калужская область;

АО «Активный Компонент», Санкт-Петербург.

В 2022 году были приняты ряд существенных мер в поддержку фармпроизводителей, а именно:

- особые правила, по которым рассчитывается стоимость лекарственных препаратов из перечня ЖВНЛП, находящихся под угрозой дефицита или предназначенных для ликвидации чрезвычайных ситуаций, действуют

и в случае «изменения курса иностранной валюты»;

- мораторий на плановые проверки: плановые контрольные мероприятия могут проводиться только на объектах высокой категории риска, таких как детские сады, школы, родильные дома, детские столовые, лагеря отдыха, а также производственные объекты, отнесённые ко II классу опасности;
- кредитные каникулы: на кредитные каникулы смогут претендовать заёмщики, которые заключили кредитный договор до 1 марта 2022 года. Обратиться к кредитору за получением отсрочки или уменьшением размера платежей можно до 30 сентября 2022 года. Максимальный срок кредитных каникул — шесть месяцев;
- внесение очередных изменений в «Положение о лицензировании фармацевтической деятельности»: теперь из документа исключён термин «переоформление лицензии». В связи с использованием единого реестра лицензий теперь эта процедура будет называться «внесение изменений в реестр».

В 2022 году Государственная программа «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» (далее «ГП РФМП»), также известная как «Фарма – 2030» обретает новый вид. Новая программа развития фарм- и медпромышленности менее пространная и более конкретная, чем предыдущая. В ГП РФМП запланированы показатели, которых следует достичь к концу 2030 г. Ожидается, что через 8 лет совокупный объём производства лекарственных средств и ИМН достигнет по меньшей мере 1472 млрд руб. На конец 2020 г. он составлял 580,05 миллиардов руб. (ЛС – 485,75 млрд руб., медизделия – 94,3 млрд руб.), планируется, что рассматриваемый показатель за 10 лет вырастет в 2,5 раза. Одной из причин акцентированного внимания правительства к стимулированию роста отечественной фарминдустрии является курс на импортозамещение лекарственных средств. Импортонезависимость – в части фарм-субстанций, препаратов перечня стратегически значимых ЛС, низкомаржинальных, но востребованных отечественной системой здравоохранения препаратов – стоит на первом месте в числе приоритетов новой госпрограммы. Рассмотрено, в частности, расширение производственной номенклатуры основных действующих

веществ (активных фарм-субстанций), а также сырьевых ингредиентов, необходимых для их производства в целях обеспечения лекарственной безопасности страны. В ГП РФМП указан следующий ориентир: к концу 2030 г. ожидается увеличение до 90 % доли стратегически значимых лекарственных средств, полный цикл производства которых осуществляется на территории России (их полный список содержится в Распоряжении Правительства РФ от 06.07.2010 № 1141-р) [1].

Достижение амбициозных целей, прописанных в ГП РФМП, невозможно без инноваций, постоянного научного прогресса и обновления технологий производства. Следует отметить, что наука в этой «триаде» стоит на первом месте. Новая программа предусматривает рост инвестиций в научные исследования, разработки, технологическое переоснащение производственных мощностей.

Программа поддержки производителей фарм-субстанций, предусматривающая субсидирование ставки по долгосрочным инвестиционным кредитам, может быть запущена в России с 2023 г. Размер ставки кредита будет варьироваться в зависимости от анализа рисков по каждому проекту.

Кроме этого правительство совместно с банковской группой ВЭД.РУ планирует запустить инвестиционную программу «Субстанции России» по поддержке производителей фармацевтических субстанций.

Одной из самых важных мер в поддержке производителей фармацевтической продукции новые постановления по участию в госзакупках. Принцип, когда товар иностранного производства не может участвовать в российской госзакупке при наличии отечественной (ЕАЭС) конкуренции, с 2015 года введено Постановление Правительства РФ от 30 ноября 2015 г. № 1289 «Об ограничениях и условиях допуска, исходящих из иностранных государств лекарственных препаратов, включенных в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов, для целей осуществления закупок для обеспечения государственных и муниципальных нужд». В бизнес-среде этот принцип назвали «третий лишний».

Согласно постановлениям Правительства, при государственных (муниципальных) закупках теперь отклоняют все заявки по товарам из иностранных государств, если подано не менее

2-х предложений на поставку ГЛС из стран Евразийского экономического союза (ЕАЭС). При этом производители, указанные в этих заявках, не должны входить в одну группу.

В перечень товаров, утвержденных указанными правительственными постановлениями, вошло 174 позиции, в том числе лекарственные средства.

В постановление 12.03.2021 внесены изменения, которые оговаривают локальный статус производства изделий и увеличивают список медицинских изделий, попадающих под данное постановление. Получение локального статуса для препарата открывает возможность участвовать в торгах по принципу «второй лишней», где компания, производящая продукцию по полному циклу производства на территории ЕАЭС, имеет преимущество перед другими компаниями тендера.

Компания «Активный компонент», как лидер промышленного производства активных фармацевтических субстанций, использует разнообразные меры поддержки от государства, такие как:

1. СПИКи на разработку и выпуск определенных объемов субстанций в течение оговоренного срока;

2. льготное кредитование от Фонда Развития Промышленности для инфраструктурных проектов, таких как строительство очистных сооружений и закупка спиртохранилищ;

3. офсетные контракты с г. Санкт-Петербург на длительную поставку онкологических препаратов для нужд Здравоохранения г. Санкт-Петербурга.

Большинство мер поддержки государства, к сожалению, направлено не на развитие промышленного производства субстанций и тонкого органического синтеза, а на развитие производства готовых лекарственных средств и в основном компаний, участвующих в секторах государственных поставок и заказов. Меры поддержки, которое правительство РФ оказывает участникам фармацевтического рынка действительно поддерживают надлежащий уровень производства, помогают развиваться компаниям и увеличивать стабильность нашей страны в сфере обеспечения граждан лекарственными средствами, несмотря на тяжелое время, давление западных санкций и разрывы многих логистических цепочек поставок сырья и материалов.

Тематические рубрики

- 76.00.00 МЕДИЦИНА И ЗДРАВООХРАНЕНИЕ
- 76.01.11 Современное состояние и перспективы развития
- 76.01.14 Коммерческие вопросы, маркетинг, конъюнктура, реклама в медицине и здравоохранении
- 76.01.73 Медицинская статистика

Список литературы

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 15.04.2014 г. № 305 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» // Интернет-портал правовой информации [Электронный ресурс]. – URL: www.pravo.gov.ru (Дата обращения 14.02.2023).
2. Абрамова М. Б. О проблемах и тенденциях развития российского фармацевтического рынка // Теоретическая экономика, 2018. – № 2 (44).
3. Доклад Евразийской экономической комиссии «О состоянии рынка фармацевтических субстанций Евразийского экономического союза» [Электронный ресурс]. – URL:

https://eec.eaeunion.org/upload/iblock/b16/Analyz_substancii_2020.pdf (Дата обращения: 14.02.2023).

4. Еликбаев К. Н., Дятлова М. И. Общий рынок лекарственных средств. ЕАЭС: Анализ текущего состояния и проблем развития. // Фундаментальные исследования, 2022. – № 3. – С. 47–52; [Электронный ресурс]. – URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=43213> (Дата обращения: 19.02.2023).
5. Фармацевтический рынок России 2021 г. (DSM Group) [Электронный ресурс]. – URL: <https://dsm.ru/docs/Report2021RU.pdf> (Дата обращения 14.02.2023) (Дата обращения 17.02.2023).

ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ БИОАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Е. В. Степанова

Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30, eline@tpu.ru

При помощи фоторедокс-катализа становится возможным получение сложных биоактивных молекул в мягких условиях [1]. В данной работе мы фокусируемся на создании новых С–С связей путем декрабоксилирования неактивированных карбоновых кислот (Рисунок 1А) [2], двойного декрабоксилирования оксалатных сложных эфиров спиртов (Рисунок 1В) и активации альфа-С–Н связей аминов (Рисунок 1С). При при-

соединении полученный в результате фотореакции радикалов к стерически затрудненному сульфинимину возможно получение широкого ряда разнообразных неприродных аминокислот, которые затруднительно получить методами классической двухэлектронной химии.

Работа выполняется при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10211.

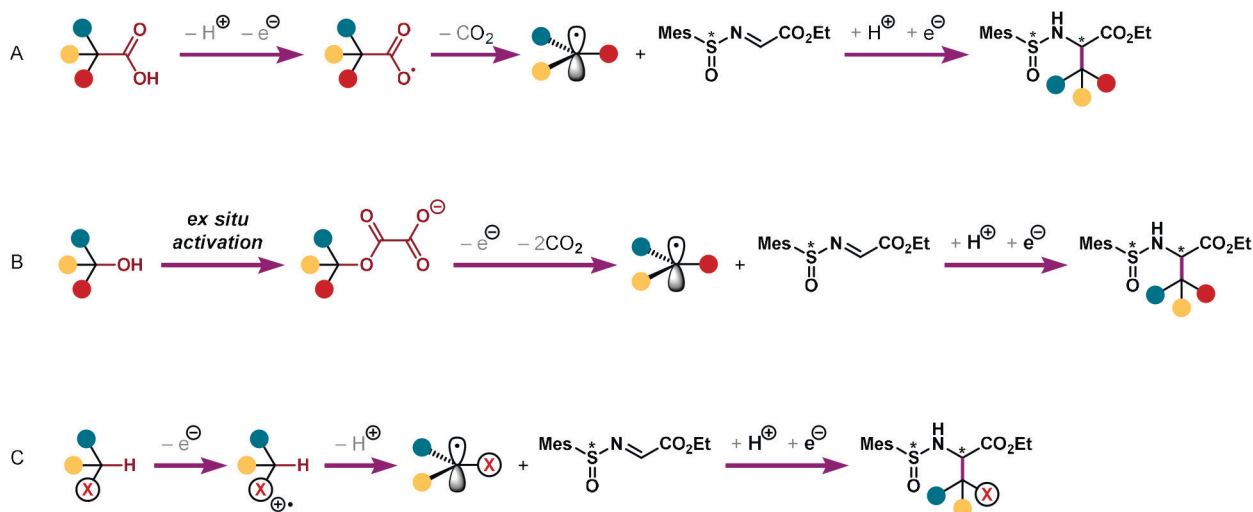


Рис. 1.

Список литературы

1. Shatskiy A., Stepanova E. V., Kärkäs M. D. *Nat. Rev. Chem.*, 2022. – 6. – № 11. – P. 782–805.
2. Shatskiy A., Axelsson A., Stepanova E. V., Liu J. Q., Temerdashev A. Z., Kore B. P., Blomkvist B., Gardner J. M., Dinér P., Kärkäs M. D. *Chem. Sci.*, 2021. – 12. – № 15. – P. 5430–7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

С. А. Агаркин

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Новосибирск, ул. Пирогова 2Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, s.a.agarkin@gmail.com

Полифенолы природного происхождения являются многотоннажным сырьём. Для переработки природного сырья в химические продукты,

биотопливо, биологически активные вещества исследование механизмов механохимического окисления особенно актуально, ведь понимание

процесса – это ключевой фактор постановки методики окисления целевого природного полифенола для изменения его физико-химических свойств. В данной работе представлены данные о механохимическом окислении модельного мономера природных полифенолов – коричной кислоты.

Коричная кислота является более доступным и термически устойчивым аналогом синилового, паракумарилового и кониферилового спиртов – мономеров лигнина. В качестве окислителя взят типичный для механохимической обработки реагент – перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ – кристаллосольват карбоната натрия и пероксида водорода.

Для исследования механизма взаимодействия коричной кислоты перкарбонатом натрия была кинетика окисления в смесях двух чистых веществ и разбавленных целлюлозой. Окисление проводилось на планетарной микромельнице производства ИХТТМ СО РАН.

Поставлена метод анализа коричной кислоты методом ВЭЖХ УФ с использованием внешнего стандарта. В работе был использован хроматограф Милихром А-02, элюент А – 1ММ H_3PO_4 , элюент Б – ацетонитрил, градиент 0-1800-1800-3000мкл/0-55-100-100% Б. Коричная кислота в чистом виде стабильна при механической обработке в исследуемых условиях.

Методом дифференциальной термической гравиметрии было показано, что коричная кислота, а также механически обработанные образцы коричной кислоты не претерпевают термических изменений при температурах, достигаемых при механической обработке. Для исследования был использован прибор STA 449 F1 Jupiter® производства NETZSCH, Германия (Анализ производился в атмосфере искусственного воздуха 20% O_2 /80% Ar с шагом 10,0 К/мин).

Из ДТГ и количественного ВЭЖХ анализа индивидуально коричной кислоты можно сделать вывод, что в дальнейшем все детектируе-

мые изменения концентрации будут результатом совместного механического и химического воздействия, а не термического или исключительно механического.

Кинетические кривые окисления в смесях при разном разбавлении были обчислены с использованием кинетической модели Вейбулла [1] и модели фрактальной кинетики [2]. Лучше всего полученные данные описывает модель фрактальной кинетики. На рисунке 1 представлены примеры кинетических кривых эквимольной смеси коричной кислоты и перкарбоната натрия, а также разбавленной эквимольной смеси.

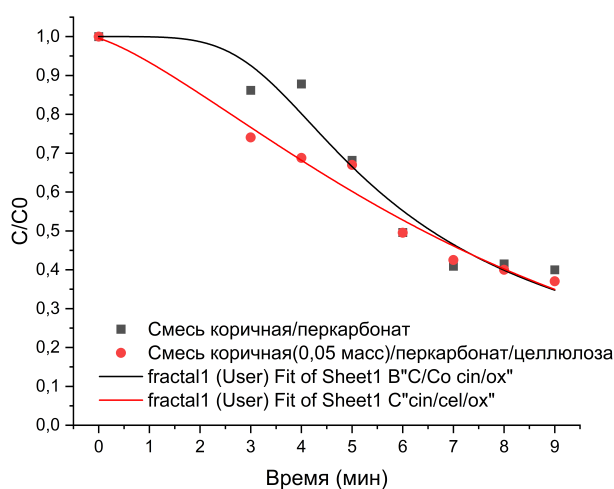


Рис. 1. Кинетические кривые окисления коричной кислоты

Модель фрактальной кинетики соответствует механизму, состоящему из двух основных стадий: инициированию неорганического реагента и его последующим взаимодействием с органическим веществом. Из полученных результатов можно предположить подобный механизм взаимодействия коричной кислоты с перкарбонатом при совместной механической обработке.

Список литературы

1. Zheng H., Lu H. Use of kinetic, Weibull and PLSR models to predict the retention of ascorbic acid, total phenols and antioxidant activity during storage of pasteurized pineapple juice // *LWT-Food Science and Technology*, 2011. – V. 44. – № 5. – P. 1273–1281.
2. Vakili M. et al. Improved fractal kinetic model to predict mechanochemical destruction rate of organic pollutants // *Chemosphere*, 2021. – V. 284. – P. 131307.

С,N-ХЕЛАТНЫЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(IV) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О. В. Агафонов¹, И. А. Боярская¹Научный руководитель – к.х.н., доцент, с.н.с. Т. Г. Чулкова²¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Петродворец, Университетский пр., д. 26²Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, Россия, Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова, д. 31, st075870@student.spbu.ru

Известно, что реакции гидросилилирования являются важными конструктивными реакциями, используемыми для получения различных кремнийорганических соединений, необходимых для производства полисилоксановых полимеров. Хорошими катализаторами, пригодными для проведения таких реакций, являются гетероциклические карбеновые комплексы платины (II). Однако недавно было установлено, что ациклические диаминокарбеновые комплексы платины (II), получаемые по реакции N-нуклеофилов с $[\text{PtCl}_2(\text{CNR}')_2]$, являются лучшей альтернативой для данных целей [1–3]. Ввиду проявления подобными комплексами люминесцентных свойств, перспективным направлением является разработка новых силиконовых покрытий – полимеров, получаемых по реакции гидросилилирования, с возможностью индикации их

износа путём облучения УФ-светом и регистрации вторичного излучения.

В задачи нашей работы входили проведение реакции N-нуклеофилов с $[\text{PtBr}_2(\text{CNR}')_2]$ и проверка каталитических свойств продуктов данной реакции. Было выявлено, что при проведении такой реакции получают новые С,N-хелатные диаминокарбеновые комплексы платины (IV) (рис. 1). Были исследованы каталитические свойства двух комплексов (**3c**, **3d**) в реакции гидросилилирования фенилацетилена триэтоксисиланом (рис. 2).

Выходы реакций были определены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H с использованием внутреннего стандарта. Результаты катализа, полученные при использовании комплекса **3c**, представлены в таблице 1. При использовании комплекса **3d** были получены схожие результаты, однако максимальный выход при исполь-

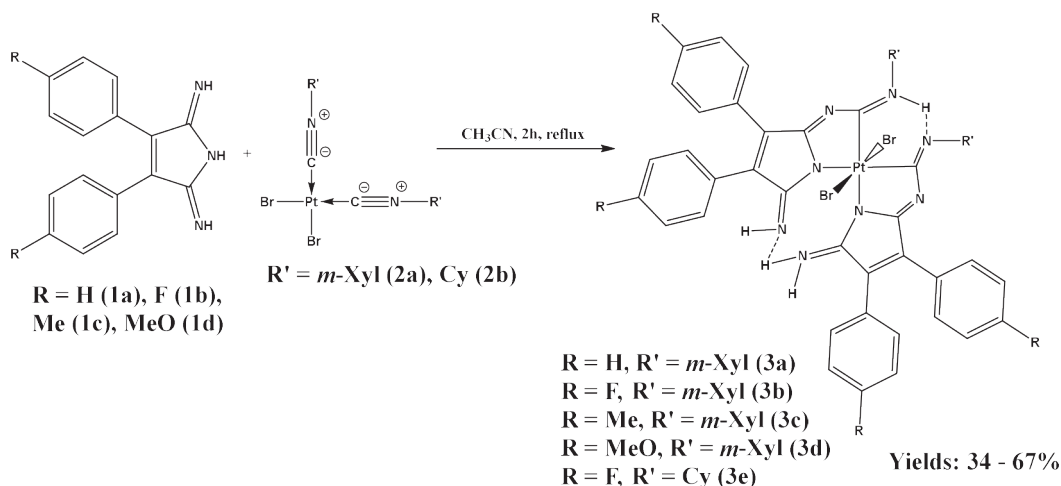


Рис. 1. Схема реакции получения диаминокарбеновых комплексов платины (IV)

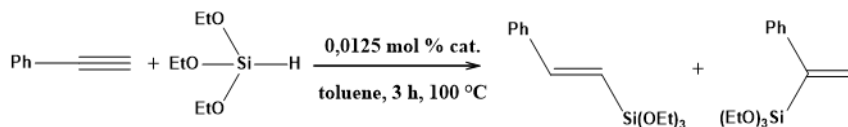


Рис. 2. Схема реакции фенилацетилена с триэтоксисиланом

Таблица 1. Каталитическая активность комплекса 3с в реакции гидросилилирования фенилацетилена

Время реакции, мин	Общий выход, %	Соотношение изомеров (α/β –(Е))	TON	TOF, ч ⁻¹
30	1	–	80	160
60	28	25/75	2240	2240
120	44	26/74	3520	1760
180	99	28/72	7920	2640

зовании концентрации катализатора в 0,0125 мол. % составил 69 %.

Таким образом, С,N-хелатные диаминокарбеновые комплексы платины (IV) проявляют

высокую каталитическую активность в реакциях гидросилилирования непредельных соединений.

Список литературы

1. Afanasenko A. M., Chulkova T. G., Boyarskaya I. A., Islamova R. M., Legin A. A., Keppler B. K., Selivanov S. I., Vereshchagin A. N., Elinson M. N., Haukka M. // C,N-chelated diamino-carbene platinum (II) complexes derived from 3,4-diaryl-1H-pyrrol-2,5-diimines and cis-dichlorobis(isonitrile)platinum(II): Synthesis, cytotoxicity, and catalytic activity in hydrosilylation reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020. – 923. – 121435.
2. Rocha B. G. M., Valishina E. A., Chay R. S., Guedes da Silva M. F. C., Buslaeva T. M., Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Yu., Luzyanin K. V. // ADC-metal complexes as effective catalysts for hydrosilylation of alkynes // *Journal of Catalysis*, 2014. – 309. – 79–86.
3. Poyatos M., Maisse-Francois A., Bellemin-Lapponnaz S., Gade L. H. // Coordination chemistry of a modular N,C-chelating oxazole-carbene ligand and its applications in hydrosilylation catalysis // *Organometallics*, 2006. – 25. – 2634–2641.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ГИДРАЗИНИЛХИНАЗОЛИНА С 2-ГИДРОКСИМИНО-1,3-ДИОКСОСОЕДИНЕНИЯМИ

Я. И. Агеев, Д. К. Нижибовская, П. С. Бобров
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, yaroslav37x@gmail.com

Хиназолиновые производные имеют особое значение благодаря их повышенной биологической активности: антидерпессантной, обезболивающей, антигипертензивной и др [1]. Введение пиразольного цикла открывает новые и усиливает имеющиеся свойства. Уже были получены соединения с антимикробным [2], обезболивающим, противовоспалительным [3] и др. эффектами.

Особый интерес вызывают функционализированные в 4-м положении пиразолы. Наиболее простым и перспективным способом синтеза подобных соединений является модификация нитрозогруппы в данном положении пиразольного кольца. Ранее уже были проведены реакции получения N-гетарил-4-нитрозопиразолов цикло-

конденсацией соответствующих изонитрозодикетон с гетарилгидразинами [4, 5]. Однако до сих пор не была изучена реакция конденсации 4-гидразинилхиназолина с изонитрозодикетонами. Поэтому целью данной работы стало изучение данной реакции.

Для проведения реакций были синтезированы исходные вещества по известным методикам. Схема синтеза ранее неизвестных нитрозопиразолов представлена на рис. 1.

Пиразолы (I) и (II) образуются при кипячении исходных соединений в уксусной кислоте, однако их выделение осложнено в связи с неустойчивостью продуктов. Соединение (II) представляет собой масло, разлагающееся при хранении в течение суток.

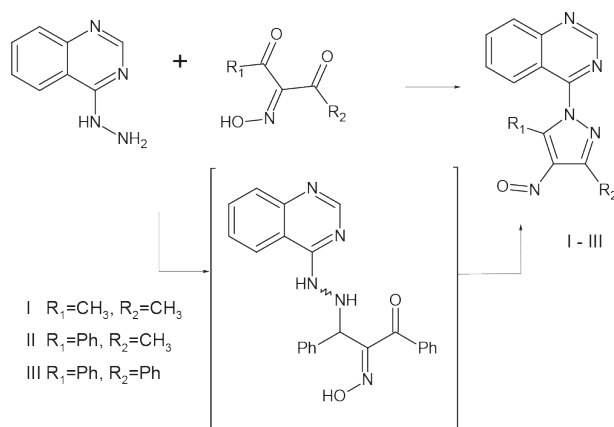


Рис. 1. Схема синтеза хиназолилзамещённых 4-нитропиразолов

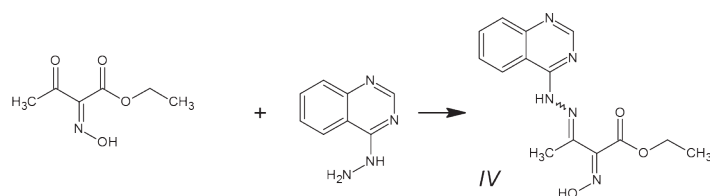


Рис. 2. Конденсация изонитрозоацетоуксусного эфира с 4-гидразинилхинолином

Синтез соединения (III) возможен в две стадии, с выделением промежуточного продукта, предположительно имеющего строение гидразона, который конденсировали в кипящей уксусной кислоте. Целевой продукт представляет собой кристаллы зелёного цвета.

При проведении реакции между 4-гидразинилхинолином и изонитрозоацетоуксусным эфиром был выделен продукт жёлтого цвета,

идентифицированный как соответствующий гидразон (IV) (рис 2). Продолжительное кипячение в уксусной кислоте не привело к замыканию цикла.

Таким образом, в результате проведённой работы нами было получено 4 ранее неизвестных соединения, строение которых было подтверждено методами электронной, ИК и ЯМР спектроскопии.

Список литературы

1. Panda S., Tripathy U. P. // *Research J. Pharm. and Tech.*, 2013. – V. 6. – № 8. – P. 849–855.
2. Aly A. A. // *J. of the Chinese Chem. Soc.*, 2007. – № 54. – P. 437–446.
3. Peet N. P., Baugh L. E., Sunder S., Lewis J. E., Matthews E. H., Olberding E. L., Shah D. N. // *Journal of Medicinal Chemistry*, 1986. – № 29. – P. 2403–2409.
4. Нижибовская Д. К., Агеев Я. И., Бобров П. С. // *Всерос. конф. «Лесной и химический ком-*

- плексы – проблемы и решения»: материалы Всерос. науч.-практ. конф. (29 октября 2021 г., Красноярск), 2022. – С. 463–466.
5. Зубов И. А., Бобров П. С., Агеев Я. И., Нижибовская Д. К., Субоч Г. А. // *Решетневские чтения: материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. Памяти ген. конструктора ракетно-космических систем ак. М. Ф. Решетнева (10–12 нояб. 2021 г., Красноярск): в 2 ч., 2022. – Т. 1. – С. 642–643.*

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА HNB–Ni/Co ДЛЯ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ C₆–C₈

О. М. Азизли, А. Р. Гасанова, С. Т. Шахмурадов

Министерство науки и образования Азербайджана им. Ю. Г. Мамедалиева
Институт Нефтехимических Процессов
Азербайджан, Баку

Изучена активность катализатора HNB–Ni/Co в процессе алкилирование бензола с олефинами C₆–C₈ при температуре 250 °С, давлении 3,5–4,5 МПа и соотношении бензол/олефин, равном 2 : 1. Многократное использование катализатора в данных условиях и полученный в результате процент алкилбензолов доказывают, что он имеет достаточный срок службы.

Процессы алкилирования широко применяются в нефтехимической промышленности для получения компонентов бензина, стирола, кумола, дивинилбензола, линейных алкилбензолов и отличаются разнообразием используемых субстратов и алкилирующих агентов. Несмотря на разнообразие реагентов, процессы алкилирования сходны по механизму реакции, условиям и составу используемых катализаторов [1, 2]. Катализаторы, используемые в процессе, загрязнены высокомолекулярными продуктами алкилирования, в результате чего сокращается срок их службы. Поэтому одной из основных целей процесса алкилирования в современной нефтехимической промышленности является разработка новых катализаторов с длительным сроком службы и возможностью многократной регенерации [3, 4].

Учитывая это, в качестве носителя был взят образец галлуазита с природной наноструктурой. Галлуазиты (Al₂Si₂O₅(OH)₄•2H₂O), принадлежат к семейству каолининовых глинистых минералов с высоким соотношением Al/Si по сравнению с другими алюмосиликатами и име-

ют преимущественно полую трубчатую структуру. Галлуазиты состоят из слоёв оксидов алюминия и кремния (Al₂O₃•2SiO₂•nH₂O, n = 4 vэ 2 < n < 4), которые закручены в трубки толщиной минеральных слоев 7–10 Å, длиной трубок 0,5–2,0 мкм, и этот образец был подвергнут к ультразвуковым волнам с солями переходными металлами Ni и Co, В результате было получено новый тип катализатор HNB–Ni/Co. Состав носителя и полученного образца катализатора определяли методами термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии 9,6 (100 %), 14,66 (100 %), 16,61 (40 %), 13,85 (100 %), 21,64 (100 %), 28,4 (100 %), 34,9 (100 %), 53,9 (100%) характерные полосы наблюдаются при углах отклонения идентифицируют образец как галлуазит.

В ИК-спектрах полученного образца характерные полосы, образующиеся в результате напряженного колебания связей металл-кислород, свидетельствуют о том, что в образце произошел процесс модификации и что оксиды Ni/Co находятся в нанотрубках галлуазита.

Модифицированный образец (HNB–Ni/Co) был повторно испытан в качестве катализатора в процессе алкилирование бензола с олефинами C₆–C₈ при температуре 250 °С, давлении 3,5–4,5 МПа и соотношении бензол/олефин, равном 2 : 1. Многократное использование катализатора в данных условиях и полученный в результате процент алкилбензолов доказывают, что он имеет достаточный срок службы.

Список литературы

1. Долганова И. О. Оптимизация процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом изменения активности HF-катализатора и состава сырья // Томск, 2014. – 135 с.
2. Белинская Н. С. Моделирование процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом кинетических закономерностей протекания основных реакций / Н. С. Белинская, И. О. Долганова, В. А. Фетисова // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 793–797.
3. Hasanova A. R. The study of obtaining process of low-sulfur diesel fuels in the presence of new halloysite-based catalyst // Baku: Processes of Petrochemistry and Oil Refining (PPOR), – 2019. – 20 (3). – P. 314–320.
4. Hasanova A. R. Effect of the ultrasonic waves on the process of hydrotreating of the mixtures of plant oils with diesel distillates and the catalysts preparation process // Polish journal of science, 2019. – № 22. – Vol. 1. – P. 41–43.

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ ЗОЛОТА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

И. С. Алиярова, Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов, Е. Ю. Тупикина

СПбГУ, Институт Химии

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, st072374@student.spbu.ru

За последние несколько лет число исследований по галогенной связи (сокращённо ГС) значительно возросло. Этот тип нековалентных взаимодействий [1] нашёл применение в различных областях науки, включая супрамолекулярную химию, кристаллохимический дизайн, нековалентный катализ, производство лекарственных веществ. В подавляющем большинстве зарегистрированных случаев нуклеофильными центрами выступают атомы неметаллов с неподелёнными парами [2], однако выявлено, что атомы металлов также могут выступать и в качестве акцепторов ГС [3–5].

В данном исследовании впервые было обнаружено образование ГС с центрами золота (I) и золота (III), выступающих в качестве нуклеофильных центров, на примерах сольватов [PPN][AuCl₂](PPN)⁺ – катион бис(трифенилфосфин)иминия, (C₆H₅)₃P)₂N⁺ с галогенметанами и тетрахлороауратов диарилиодония с общей формулой [(4-XC₆H₄)₂I][AuCl₄] (X = Cl, Br). Нали-

чие ГС с участием металлоцентра и их природа были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристаллах (Рис. 1–2) и подтверждено последующими квантово-химическими расчётами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

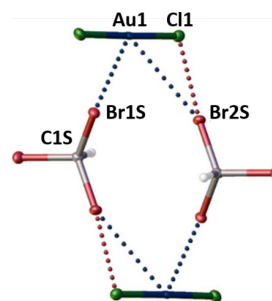


Рис. 1. Галогенные связи с золотом (I) в сольвате [PPN][AuCl₂]•CHBr₃ [6]

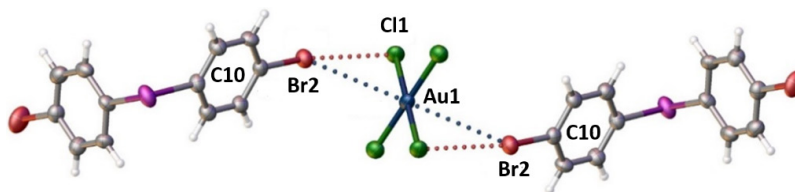


Рис. 2. Галогенные связи с золотом (III) в структуре [4-BrC₆H₄)₂I][AuCl₄] [7]

Список литературы

1. Desiraju G. R., Ho P. S., Kloo L., Legon A. C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*, 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1711–1713.
2. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // *Chemical Reviews*, 2016. – Vol. 116. – P. 2478–2601.
3. Baykov S. V., Dabranskaya U., Ivanov D. M., Novikov A. S., Boyarskiy V. P. // *Crystal Growth & Design*, 2018. – Vol. 18. – P. 5973–5980.
4. Zelenkov L. E., Eliseeva A. A., Baykov S. V., Suslonov V. V., Galmes B., Frontera A., Kukushkin V. Y., Ivanov D. M., Bokach N. A. // *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021. – Vol. 8. – № 10. – P. 2505–2517.
5. Eliseeva A. A., Ivanov D. M., Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Frontera A., Kukushkin V. Y. // *JACS Au*, 2021. – Vol. 1. – № 3. – P. 354–361.
6. Aliyarova I. S., Tupikina E. Y., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y. // *Inorganic Chemistry*, 2022. – Vol. 61. – № 5. – P. 2558–2567.
7. Aliyarova I. S., Tupikina E. Y., Soldatova N. S., Ivanov D. M., Postnikov P. S., Yusubov M., Kukushkin V. Y. // *Inorganic Chemistry*, 2022. – Vol. 61. – № 39. – P. 15398–15407.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ λ^5 -ИОДАНОВ

Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.ru

Соединения гипervalентного иода (СГИ) известны в органической химии как более безопасные и экологичные аналоги реагентов на основе переходных металлов в окислительных превращениях [1]. Одним из важнейших классов СГИ являются органические производные пятивалентного иода – λ^5 -иоданы, которые наиболее известны как селективные и мягкие окислители для спиртов, аминов и фенолов. Кроме того, они находят и более широкое синтетическое применение во многих окислительных превращениях и циклизациях [2, 3].

Несмотря на существенные преимущества λ^5 -иоданов их малая растворимость в воде и органических растворителях, так и потенциальная взрывоопасность, ограничивают применение этих реагентов в органическом синтезе. Данные недостатки делают разработку новых производных пятивалентного иода актуальной задачей в химии СГИ. Основные усилия в модификации λ^5 -иоданов, направленные на улучшение их фи-

зико-химических свойств, в том числе стабильности и растворимости, были сосредоточены на получении производных, в которых иод связан с кислородными лигандами (Рис. 1, а).

Несмотря на значительные успехи в разработке новых *O*-координированных производных пятивалентного иода существующие реагенты всё ещё имеют ограничения с точки зрения реакционной способности и демонстрируют недостатки, связанные с их физическими свойствами, например, являются неустойчивыми в присутствии влаги. Совсем недавно было показано, что азотные бипиридиновые лиганды могут оказывать существенное влияние на λ^5 -иоданы увеличивая их растворимость и приводя к уникальной реакционной способности, позволяя, например, окислять электронодефицитные фенолы [4] (Рис. 1, б). Принимая во внимание наш опыт в разработке *N*-координированных СГИ на основе (2-иодофенил)азолов [5–7] мы считаем, что использование аналогичного подхода для полу-

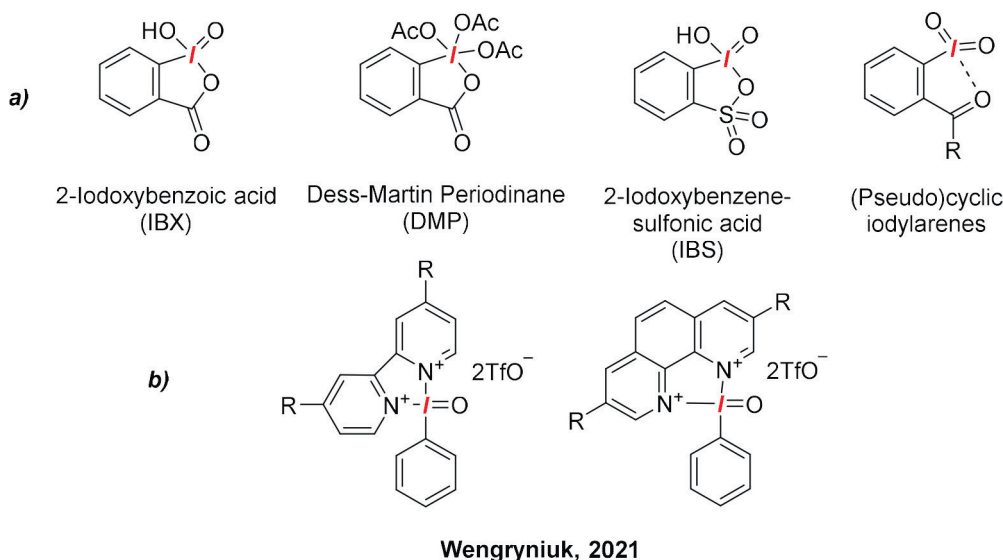


Рис. 1. а) Примеры типичных *O*-стабилизированных или *O*-координированных λ^5 -иоданов; б) λ^5 -иоданы с азотными лигандами

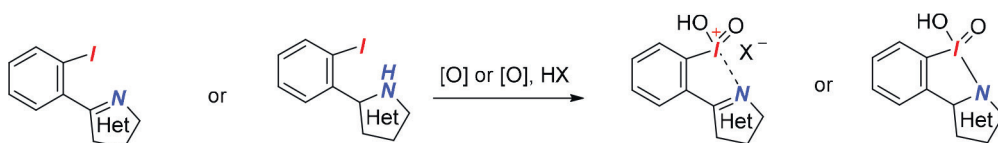


Рис. 2. Схема получения *N*-стабилизированных λ^5 -иоданов

чения *N*-координированных λ^5 -иоданов является весьма перспективным.

Таким образом в ходе данной работы был разработан метод получения *N*-координированных циклических и (псевдо)циклических λ^5 -иоданов на основе (2-иодофенил)азолов, наработан

широкий ряд данных соединений, изучены их структура и реакционная способность (Рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-585 (Мегагрант).

Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V. V. // *Chem. Rev.*, 2016. – V. 116. – № 5. – P. 3328–3435.
2. Zhdankin V. V. // *J. Org. Chem.*, 2011. – V. 76. – № 5. – P. 1185–1197.
3. Venkata Durga Nageswar Y., Ramesh K., Rakhi K. // *Front. Chem.*, 2022. – V. 10. – P. 841751.
4. Xiao X., Roth J. M., Greenwood N. S., Velopolecek M. K., Aguirre J., Jalali M., Ariaifard A., Wengryniuk S. E. // *J. Org. Chem.*, 2021. – V. 86. – № 9. – P. 6566–6576.
5. Vlasenko Y. A., Postnikov P. S., Trusova M. E., Shafir A., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Yusubov M. S. // *J. Org. Chem.*, 2018. – V. 83. – № 19. – P. 12056–12070.
6. Boelke A., Vlasenko Y. A., Yusubov M. S., Nachtsheim B. J., Postnikov P. S. // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2019. – V. 15. – P. 2311–2318.
7. Vlasenko Y. A., Kuczmera T. J., Antonkin N. S., Valiev R. R., Postnikov P. S., Nachtsheim B. J. // *Adv. Synth. Cat.*, 2023. – V. 365. – № 4. – P. 535–543.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Л. А. Аракелян, К. С. Егорова, В. П. Анаников

Научный руководитель – д.х.н., академик, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов В. П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, liana9991@ioc.ac.ru

Ионные жидкости представляют собой ионные и солевые вещества в жидком состоянии с температурой плавления ниже 100 °С, обычно образованные крупными органическими катионами с делокализованным зарядом и органическими/неорганическими анионами, которые слабо координированы с органическим катионом [1]. В последнее время они привлекли большое внимание благодаря своим замечательным физико-химическим свойствам, таким как термическая стабильность, низкое или незначительное давление паров, негорючесть, нелетучесть, электрохимическая стабильность и благоприятные сольватирующие свойства для широкого спектра полярных и неполярных веществ [2].

Несмотря на все преимущества ионных жидкостей, следует отметить, что расширение промышленного производства и применения этих соединений, вероятно, вызывает стойкие загрязнения и представляет опасность для окружающей среды [3]. ИЖ, иногда называемые «зелеными растворителями», не являются внутренне безопасными, поскольку некоторые из них на самом деле довольно токсичны, но их можно

спроектировать так, чтобы они были экологически безопасными [4].

Любая биологическая активность/свойство химического вещества (Φ) является функцией его химического состава (C) следующей формулой 1.

$$\Phi = f(C) \quad (1)$$

Биологическая активность ИЖ проявляется через способность легко растворяться в воде, в липидном бислое клетки. Благодаря структурным особенностям, касающимся длины и разветвленности алкильной цепи, а также наличие гидроксильной группы (в качестве противоаниона), которая увеличивает площадь полярной поверхности катионной головки, может привести к повышению токсичности.

В настоящее время количественные соотношения структура-активность/свойство (QSAR/QSPR) успешно используются в качестве хорошей альтернативы для получения информации, подходящей для молекулярного дизайна и медицинской химии [5]. Для описания взаимосвязи структуры и свойства используются QSAR модели. QSAR это математическая ин-

терпретация биологической активности ионных жидкостей с помощью правильно подобранных дескрипторов. Молекулярный дескриптор – численная величина, характеризующая молекулу (или химический объект).

Мы собираем базу данных ИЖ для более детального понимания структурных особенностей

ИЖ и дальнейшего использования полученной информации в целях подборки дескрипторов, описывающих взаимосвязь структуры ИЖ с предполагаемой активностью.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

Список литературы

1. Dommert F. et al. // *J. Mol. Liq.*, 2010. – V. 152. – P. 2.
2. Earle M. J. et al. // *Nature*, 2006. – V. 439. – P. 831.
3. Ranke J. et al. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2007. – V. 67. – C. 430.
4. K. S. Egorova, V. P. Ananikov // *ChemSusChem*, 2014. – V. 7. – P. 336–360.
5. M. H. Fatemi, P. Izadiyan *Chemosphere*, 2011. – V. 84. – P. 553.

СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ РЕАКЦИЕЙ АНИЛИНА С МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

А. С. Артемьева

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Н. Г. Григорьева

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Уфа, Республика Башкортостан, ул. пр-т. Октября, 141, ngg-ink@mail.ru

Хинолины широко применяются в фармацевтической химии и для получения функциональных материалов [1].

В зарубежной промышленности базовые хинолины получают выделением из каменноугольной смолы, содержание хинолинов в которой составляет до 0,7 %. Технология характеризуется высокими затратами на выделение хинолиновой фракции ректификацией и использованием больших объемов кислот и щелочи.

Синтетически хинолины [2] традиционно синтезируют взаимодействием анилина с карбонильными соединениями, из-за чего в реакции образуются олигомеры альдегидов и кетонов, продукты их конденсации, происходит осмоление реакционной массы. Одно из решений данной проблемы – использование вместо альдегидов/кетонов более стабильных и доступных спиртов.

В присутствии гетерогенных катализаторов, в т. ч. цеолитных, синтез хинолинов малоизучен.

В связи с этим, цель работы – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов получения хинолинов реакцией многоатомных спиртов с анилином в присутствии иерархического гранулированного цеолита H-ZSM-5_h.

Цеолит H-ZSM-5_h (Si/Al = 12) синтезировали в виде гранул по методике [3].

Реакцию анилина с 1,2,3-пропантриолом проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 450 °С; 0,2 ч⁻¹; анилин:1,2,3-пропантриол = 1:3 моль/моль. 1,2,3-пропантриол подавали в виде 20%-ного раствора в воде.

Реакцию анилина с 1,2-пропандиолом проводили в автоклаве при 260 °С; анилин:1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; в присутствии 10 % катализатора; 9 ч; в хлорбензоле.

Цеолит H-ZSM-5_h представляет собой микро-мезо-макропористый материал с объемом пор 0,13, 0,20 и 0,28 см³/г соответственно. Образец обладает как сильными (307 мкмоль/г), так и слабыми (421 мкмоль/г) кислотными центрами. Помимо крупных кристаллов до 3 мкм, в цеолите обнаружено присутствие нанокристаллов размером 15–100 нм.

В реакции анилина с 1,2,3-пропантриолом в присутствии иерархического цеолита H-ZSM-5_h нами получен хинолин с выходом 69 %:

Также в реакционной массе идентифицированы 2-метилхинолин, тетрагидрохинолинамины, алкиланилины и продукты конденсации карбонильных соединений.

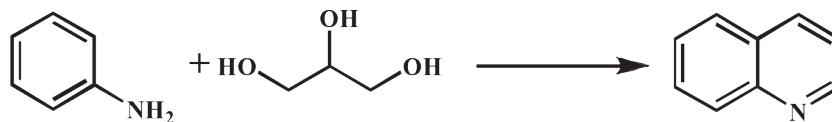


Схема 1

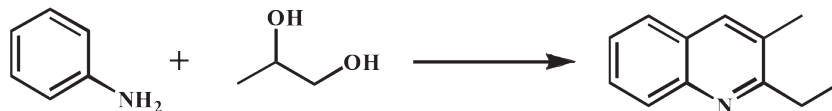


Схема 2

Реакцией анилина с диолами традиционно получают индол и его алкилпроизводные, синтез хинолинов по указанной реакции практически не исследован.

В реакции анилина с 1,2-пропандиолом в присутствии иерархического цеолита H-ZSM-5_h нами получен 3-метил-2-этилхинолин с выходом 60 %:

Кроме 3-метил-2-этилхинолина, в реакционной массе идентифицированы его прекурсоры (3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохи-

нолин-4-амины, дигидрохинолины), пропила-нилины, продукты конденсации альдегидов и их взаимодействия со спиртами.

Исследовано влияние реакционных параметров на конверсию анилина и селективность по продуктам. Найдены параметры, обеспечивающие максимальные выходы целевых продуктов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Список литературы

1. Kumar S., Bawa S., Gupta H. // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2009. – V. 9. – № 14. – P. 1648–1654.
2. S. M. Prajapati и др. // *RSC Adv.*, 2014. – V. 4. – № 47. – P. 24463–24476.
3. Патент RU2713449.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

К. Р. Атнабаева, О. А. Нагорнова, К. В. Шабалин, Л. Е. Фосс
Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией физикохимии
высокомолекулярных нефтяных компонентов Д. Н. Борисов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, 89509457778@mail.ru

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, представляют большой интерес в качестве перспективной синтетической платформы. Возможность асфальтенов вступать в разнообразные химические реакции, позволяют получать продукты с заданными практическими свойствами. Показано, что взаимодействие асфальтенов с серной кислотой приводит к образованию сильноокислых катионитов, которые могут применяться в качестве катализаторов реакции ацетализации и Кабачника-Филдса [1–4]. Также асфальтены содержащие сульфокислотные центры являются сорбентами тяжелых металлов, таких как медь, щелочнозе-

мельных металлов, например, кальций и магний [5]. Нитрование асфальтенов с последующим восстановлением нитрогрупп приводит к образованию анионитов, которые проявляют в качестве сорбентов токсичных органических соединений, таких как фенол и его гомологи [6]. Существуют работы, посвященные изучению процессов окисления асфальтенов как в жестких, так и в мягких условиях, в получении продуктов, обладающих слабыми кислотными свойствами [7, 8].

В работе изучена реакция ацилирования салициловой кислоты с применением катионитов на основе нефтяных асфальтенов, содержащих

сульфокислотные и, одновременно, сульфони-трогруппы.

Объектом исследования являлись нефтяные асфальтены, выделенные из гудрона по методике ASTM D4124-09. Сульфирование асфальтенов проводили 96 % серной кислотой, в качестве нитрующего реагента использовали 64 % азотную кислоту. Введение нитрогрупп в асфальтены позволяет усилить протонодонорные свойства катионитов.

Методом ИК-спектроскопии установлено образование в асфальтенах карбоксильных, сложноэфирных, нитро- и сульфоксидных групп, что свидетельствует о протекании различных ион-радикальных реакций. Также катиониты охарактеризованы методом ТГ-ДСК и масс-спектрометрией (MALDI).

Получены катиониты на основе асфальтенов, содержащие сульфокислотные группы (SA) и, одновременно, содержащие сульфокислотные и нитрогруппы (SNA), со значением, статической обменной емкостью равной 3,25 мг·экв/г и 3,83 мг·экв/г, соответственно. В результате реакции ацилирования салициловой кислоты катионитами SA и SNA получена ацетилсалициловая кислота с выходом 60 % и 55 % масс.

Таким образом установлено, что катиониты на основе асфальтенов обладают каталитическими свойствами и могут в дальнейшем рассматриваться в качестве эффективных и дешевых твердых кислотных катализаторов для химической промышленности.

Список литературы

1. Нифантьев Э. Е. *Химия гидрофосфорильных соединений*. – М.: Наука, 1983.
2. Kabachnik M. I., Medved T. Ya. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952. – 83. – 689–692.
3. Buckler S. A., Epstein M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1960. – 82. – 2076–2077.
4. Kalla R. N., Lee H. R., Cao J., Yoob J-W., Kim I. *New J. Chem.*, 2015. – 39. – 3916–3922.
5. Поконова Ю. В. *Нефтяные остатки*. – Спб.: Рикон, 2008. – 220 с.
6. Якубов М. Р. *Функционализация нефтяных асфальтенов // Химия нефти и газа*, 2022. – С. 25–26.
7. Borisov D. N., Foss L. E., Shabalin K. V. et al. – *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2019. – V. 55 (5). – P. 552–556.
8. Yakubov M. R., Yakubova S. G., Borisov D. N. et al. – *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2015. – V. 51 (2). – P. 222–230.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ β -(СЕМИКАРБАЗИДО)- α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗЕПИНА-3,5-ДИОНОВ

П. Э. Банщикова, А. Д. Шуталев

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47, chatrapati2011@bk.ru

Разработка общих подходов к редким классам гетероциклических соединений, изучение их структуры и реакционной способности представляют значительный интерес для синтетической, теоретической и медицинской химии. Одним из примеров такого типа гетероциклов являются 1,2,4-триазепины [1–2], в частности, 1,2,4-триазепин-3,5-дионы. До настоящего времени в литературе отсутствовали методы синтеза последних. В этом сообщении мы описываем новый общий метод получения 3,4,5,6-тетра-

гидро-2Н-1,2,4-триазепин-3,5-дионов **1** на основе легкодоступных соединений, а также превращение триазепинов **1** в ранее неизвестные 1,2,4-триазепан-3,5-дионы **2**.

В качестве исходных соединений мы использовали коммерчески доступные β -оксоэфиры **3а-с** и гидрохлориды 2-алкилзамещенных семикарбазидов **4**. Последние мы получали согласно разработанному нами ранее подходу. На первой стадии мы получили семикарбазон ацетона реакцией гидрохлорида семикарбазидов **с**

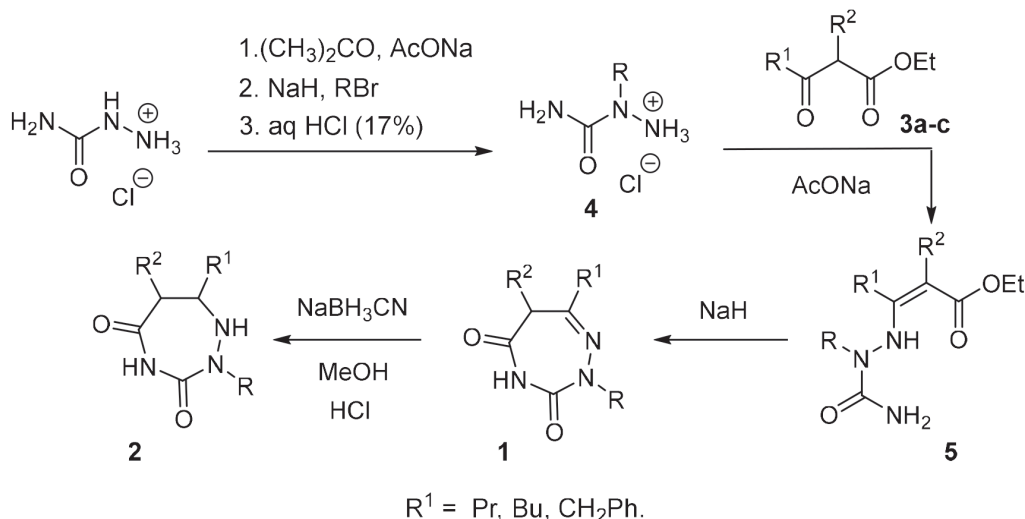


Схема 1

ацетоном в присутствии ацетата натрия. Далее семикарбазон алкилировали по атому N2 алкилбромидом в присутствии гидрида натрия в сухом ацетонитриле. Полученный продукт без выделения подвергали гидролизу при нагревании в разбавленной соляной кислоте.

Нами показано, что гидрохлориды семикарбазидов **6** легко реагируют с ацетоуксусным эфиром **3a** в воде при комнатной температуре, в результате чего с высокими выходами были получены соответствующие енамины **5** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$) исключительно в виде (*E*)-изомеров.

Реакции гидрохлоридов семикарбазидов **6** с этил 2-метил-3-оксобутаноатом (**3b**) и этил 2-оксоциклогексанкарбоксилатом (**3c**) проводились при комнатной температуре в 50%-ном водном спирте. При этом на основе β-оксоэфира **3b** были получены продукты, которые на основании данных ЯМР спектроскопии представляли собой смеси (*Z*)- и (*E*)-изомеров енаминов **5** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) и их таутомерных имино-форм (на схеме не показаны). Оксоэфир **3c** при взаимодействии с гидрохлоридами семикарбазидов **6** давал соответствующие енамины **5** ($R^1 + R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

При обработке полученных соединений **5** двумя эквивалентами гидрида натрия в сухом

ацетонитриле протекало внутримолекулярное ацилирование группы NH_2 , в результате чего были получены тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионы **1** с умеренными выходами. Следует отметить, что енамины **5** на основе ацетоуксусного эфира и этил 2-метил-3-оксобутаноата циклизовались при обработке гидридом натрия при комнатной температуре, в то время как енамины **5** на основе этил 2-оксоциклогексанкарбоксилата – при кипячении в сухом ацетонитриле.

Триазепины **1** являются полифункциональными веществами и могут быть широко использованы в синтезе разнообразных соединений триазепинового ряда. Так, нами показано, что при обработке соединений **1** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$) цианоборгидридом натрия в метаноле в слабокислой среде протекает селективное восстановление двойной связи $\text{C}=\text{N}$ с образованием 1,2,4-триазепан-3,5-дионов **2** с высокими выходами.

Строение всех синтезированных соединений доказано совокупностью спектральных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 20-53-14002.

Список литературы

1. Elattar K. M., Abozeid M. A., Mousa I. A., El-Mekabaty A. // *RSC Advances*, 2015. – Vol. 5. – P. 106710–106753.
2. Léna G., Guichard G. // *Curr. Org. Chem.*, 2008. – Vol. – 12. – P. 813–835.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ БИС(КАМФОРОЛИДЕН)ПРОПИЛЕНДИАМИНОМ

А. А. Батракова, А. Н. Матрохина, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, В. В. Александрыйский
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. А. Бурмистров

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, Иваново, ул. Шереметевский проспект, д. 7*

В работе изучено влияние оптически активного бис(камфоролиден)пропилендиамин (БКПДА) с удельным оптическим вращением $(\lambda)^{25} = -29,61$ на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства нематической жидкокристаллической смеси СВ-2 на основе 4-(*n*-алкилокси-4'-цианобифенилов ($n = 5,7$)). Методом поляризационной термомикроскопии были определены температуры фазовых переходов, интервал существования мезофазы и текстуры исследуемых соединений. Диэлькометрически получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в хиральной нематической и изотропножидкой фазах. Получены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления.

Жидкокристаллическая эвтектическая смесь СВ-2 (55,3 % $n = 5$; 44,7 % $n = 7$) проявляет нематическую фазу в довольно широком температурном интервале (22,0–74,5 °C) и имеет сравнительно высокую положительную диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon = +13,4$ при 250 C). При исследовании, методом термомикроскопии, текстур мезофаз образующихся в смесях СВ-2 с допантом наблюдалось образование текстур «отпечатков пальцев» (рис. 1). Данный факт свидетельствует об индуцировании данным соединением хиральных нематических фаз.

Температуры фазовых переходов исследуемых жидкокристаллических смесей (табл. 1) определенные методом поляризационной термомикроскопии свидетельствуют о снижении

термостабильности мезофазы с увеличением концентрации допанта. При этом температурный интервал существования жидкого кристалла остается неизменным. Используя текстуры (рис. 1), были рассчитаны значения шага спирали при различных температурах и концентрациях допанта (рис. 2).

Таблица 1. Температуры фазового перехода N-I в смесях СВ-2 с БКПДА

Концентрация, %	Мольная доля	$T^{\circ}C_{N-I}$
0	0	74,5
1,86301	0,01456	66,0
2,34708	0,01836	61,8
3,40593	0,02671	57,0
5,26343	0,04145	48,2

Для ряда концентраций системы СВ-2 с БКПДА были получены зависимости шага спирали от температуры (рис. 2).

Как видно из рис. 2 величина шага спирали в смесях при температурах существования мезофазы практически не меняется и возрастает вблизи нематико-изотропного фазового перехода.

Были получены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции

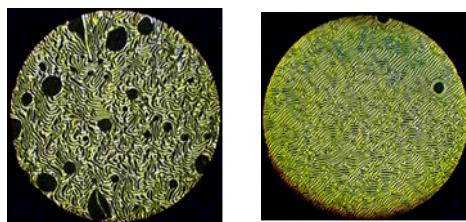


Рис. 1. а – текстура «отпечатков пальцев» смеси СВ-2 с БКПДА 5,326 % при $T = 50,5^{\circ}C$;
б – текстура «отпечатков пальцев» смеси СВ-2 с БКПДА 8,742 % при $T = 45,0^{\circ}C$

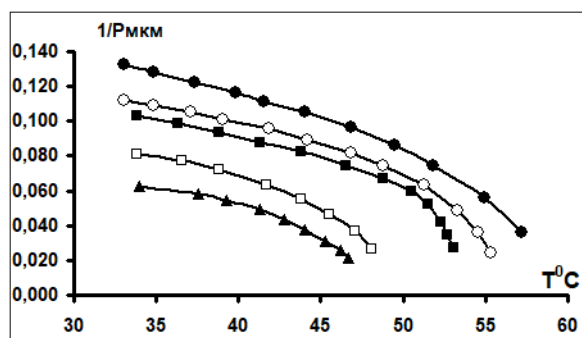


Рис. 2. Температурная зависимость величин обратных шагу спирали в смесях СВ-2 с БКПДА ● – 4,086 %; ○ – 5,326 %; ■ – 6,214 %; □ – 7,193 %; ▲ – 8,742 %

и двулучепреломления (Δn) растворов оптически активного БКПА. Анализ этих данных показал, что увеличение концентрации допанта

сопровождается незначительным уменьшением двулучепреломления, что связано в основном с падением параметра ориентационного порядка.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ТАУТОМЕРИЗАЦИИ С-НИТРОИМИДАЗО[4,5-е]БЕНЗО[1,2-с;3,4-с']ДИФУРОКСАНА

С. Ю. Белоусов, М. Е. Кобякова, Т. А. Кудрявцев, В. В. Забродин, В. И. Колесов
Научный руководитель – к.х.н., руководитель НИЛ органического синтеза Т. Н. Кудрявцева

ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»
Россия, Курск, Ул. Радищева 33, kobyakova.masha@inbox.ru

Различные фуруксаны применяются в фармакологии, например, в качестве доноров оксида азота [1]. Для такого рода соединений характерно наличие нескольких таутомерных форм, имеющих различную фармакологическую активность [2]. Процесс таутомеризации возможен по двум путям. В результате первого варианта процесса образуются переходные формы динитрозо-интермедиатов. Также возможен одностадийный процесс, в котором одновременно происходит разрыв старых и образование новых N–O связей [3]:

Квантово-химическое исследование позволяет определить термодинамически наиболее предпочтительную таутомерную форму. Исследование С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуруксана проводилось для четырёх представленных под номерами 1–4 таутомеров.

Первоначально был проведён квантово-химический расчёт относительной термодинами-

ческой устойчивости каждой структуры методом DFT B3LYP/6-311G**++ в газовой фазе, с использованием программного обеспечения Gaussian09.

По результатам расчёта относительной термодинамической устойчивости таутомерных форм С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуруксана установлены значения ΔG , ккал/моль: **2**: 0,00 ккал/моль; **3**: 0,51 ккал/моль; **1**: 0,54 ккал/моль; **4**: 1,60 ккал/моль.

Таким образом, наиболее термодинамически устойчив таутомер **2**. Для получения результатов в кристаллической фазе был проведён дифрактометрический анализ ранее синтезированного кристаллического порошка С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуруксана [4]. Данные порошковой дифрактометрии обрабатывались с использованием программы EXPO2014 [5]. Применяя алгоритм имитации отжига, являющийся разновидностью метода Монте-Карло, с последующим уточнением по Ритвельду,

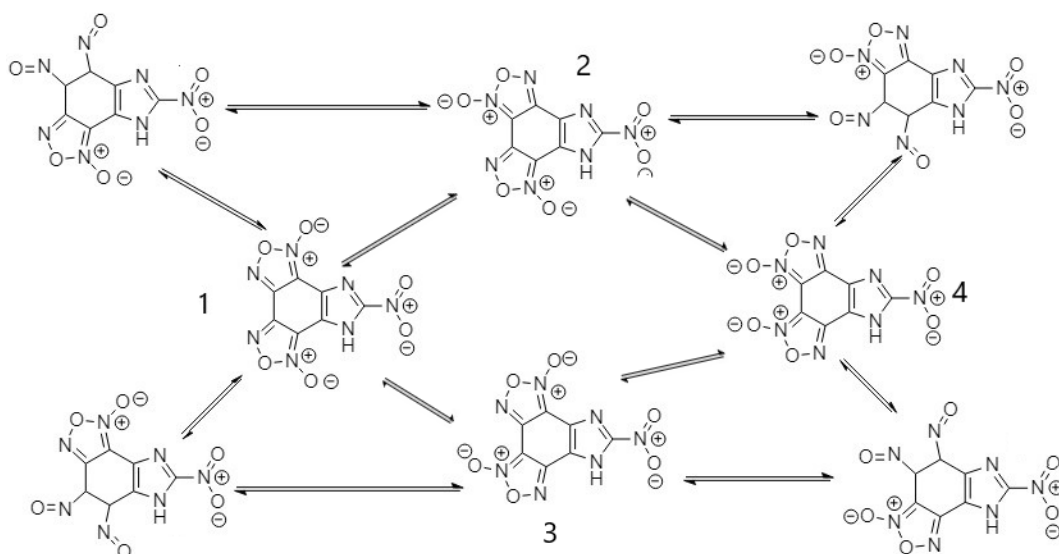


Схема 1

найжены наиболее вероятные геометрии представленных таутомеров в кристаллической фазе. Оптимизация структур и расчет полных энергий методом самосогласованного поля (SCF) были проведены в программном пакете Quantum Espresso [6]. Расчет основан на теории функционала плотности (DFT), базисах плоских волн и псевдопотенциалах.

По результатам расчета энергии образования таутомерных форм С-нитроимидазо[4,5-с]

бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана в кристаллической фазе установлены значения ΔG , ккал/моль: 2: 0,00 ккал/моль; 1: 3,01 ккал/моль; 3: 36,27 ккал/моль; 4: 143,07 ккал/моль.

Результаты проведенных квантово-химических расчетов, как в газовой фазе, так и в кристалле, показывают, что образование таутомера 2 является наиболее термодинамически выгодным.

Список литературы

1. Граник В. Г., Григорьев Н. Б. Оксид азота (NO). Новый путь к поиску лекарств; «Вузовская книга»: Москва, 2004. – 360 с.
2. Алексеев А. А. Дисс.... канд. фарм. наук. – Москва: 2015.
3. Барабошкин Н. М., Нестеров И. Д., Пивина Т. С. // Горение и взрыв, 2020. – Т. 13. – № 3. – С. 29–135.
4. Королев В. Л., Меркулова Н. Л., Даниленко В. М., Пивина Т. С., Лоторев Д. С., Кудрявцева Т. Н. Патент № 2700931 РФ – № 2019105933 заявл. 03.03.2019 опубли. 24.09.2019 Бюл. – № 27. – 3 с.
5. Altomare A., Cuocci C., Giacomazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. // J. Appl. Cryst., 2013. – № 46. – P. 1231–1235.
6. Giannozzi P, Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R. // Condensed Matter., 2009. – V. 21. – № 39. – P. 1–19.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,2,5-ТИАДИАЗОЛ-3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. В. Березников

Научный руководитель – д.х.н., доцент А.С. Потапов

Новосибирский государственный университет

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
n.bereznikov@ng.su.ru

Сравнительно короткое, по историческим меркам, время, у человечества имеется потребность в люминофорах, которую, вполне успешно, удовлетворяли и удовлетворяют соединения на основе, в большей степени, цинка и, в меньшей степени, кадмия. Электронное строение ионов этих металлов играет достаточно важную роль, так, например, отсутствие гасящих эффектов делает их привлекательными в соединениях, где отдаётся предпочтение лигандной или анионной люминесценции.

Мы изучали металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты из-за наличия у неё собственной люминесценции, благодаря достаточно обширной пи системе, а также по причине малоизученности данной области. Наличие полярного гетероциклического (1,2,5-тиадиазол-) фрагмента позволяло ожидать

от полученных МОКП сенсорно-люминесцентных свойств.

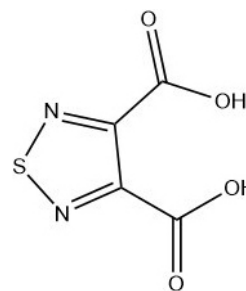


Рис. 1. 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновая кислота

Полученные нами результаты показали, что при достаточно тонком варьировании параметров можно получать разнообразные топологии, а также 1D, 2D и 3D структуры. В результате исследований нами было обнаружено 9 совершен-

но новых МОКП. Первые 4 основаны на ионах цинка, вторые 5 на ионах кадмия. Структуры соединений были установлены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) и дополнительно охарактеризованы такими методами как ТГА, РФА, ИК-спектроскопия, для большинства из них также были изучены люминесцентные свойства.

Ниже хотелось бы привести схему получения и структуру одного из найденных полимеров.

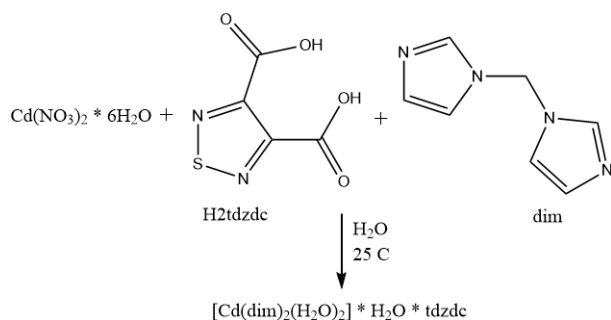


Схема 1. Получение $[\text{Cd}(\text{dim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{tdzdc}$

МОКП с формулой $[\text{Cd}(\text{dim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{tdzdc}$ получается при обычном смешивании реагентов в воде, выпадает в виде белого осадка. Данный полимер хорошо выделяется в чистом виде, с выходом 20 %.

$[\text{Cd}(\text{dim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{tdzdc}$ представляет собой одномерный каркас, внутренняя сфера

которого образуется за счёт связывания двух соседних ионов кадмия диимидазолилметановыми мостиками в плоскости ху. В азимутальном же положении ионы кадмия связывают по 2 молекулы координированной воды каждый. Внешняя сфера состоит из используемого нами лиганда и одной некоординированной воды.

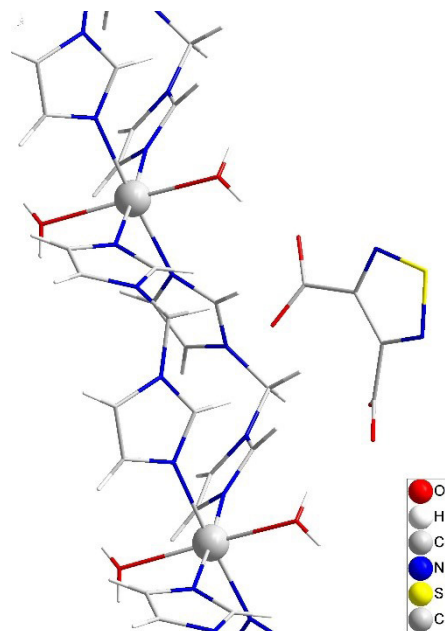


Рис. 2. Структура $[\text{Cd}(\text{dim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{tdzdc}$

ПРИМЕНЕНИЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛОВАСТАТИНА В КОСТНЫХ ИМПЛАНТАХ

В. Богословский, С. Н. Нематов

Научный руководитель – д.х.н, профессор ИШХБМТ Г. Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vmb3@tpu.ru

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Совместно с лабораторией плазменных и гибридных систем НОЦ В.П. Вейнберга, под руководством С.И. Твердохлебова была проведена работа по исследованию релиза ловастатина из группы противоостеопоротических препаратов применяемых в качестве средств адресной доставки, при формировании покрытий для имплантов, применяемых в эндопротезировании. Добавление противоостеопоротических препаратов уменьшают воспалительные процессы в

тканях и ускоряют рост и заживление костных тканей.

На основе изученных данных совместно с Институтом физики прочности и материаловедения СО РАН, была разработана математическая модель релиза ловастатина из покрытий, благодаря которой возможно более точное прогнозирование дозировок.

Для обработки данных использовалась программа, написанная на языке Python, с использованием библиотеки tensorflow. В данной рабо-

те представлены результаты обработки данных перцептроном с двумя скрытыми слоями. Выбор двухслойной нейронной сети обусловлен тем, что нейронные сети с двумя скрытыми слоями могут представлять функции любой формы.

Цель нашей работы состояла в экспериментальной проверке результатов прогноза релиза ловастатина из покрытий методом инверсионной вольтамперометрии.

Вольтамперометрические методы, наряду с ВЭЖХ [1] и ВЭЖХ МС [2] используются для контроля органических веществ.

Использование данного метода обусловлено доступностью, дешевизной реактивов и высокой чувствительностью метода определения до 10^{-7} мг/дм³. Использование органо-модифицированных электродов позволяет увеличить предел чувствительности метода и использовать данный метод для определения нескольких типов противоостеопоротических препаратов одновременно, что позволит создавать комбинированные покрытия с различным содержанием препаратов под индивидуальные нужды каждого пациента.

Использование мезопористого углерода в составе для импрегнирования графитовых стержней позволило увеличить чувствительность сенсора в 2 раза, по сравнению с графитовым электродом без модификатора в пропитке, при нанесении/использовании одинакового органического модификатора (рис. 1).

Данная тенденция показывает положительную динамику присоединения модификатора к поверхности электрода и требует дальнейшего

изучения при использовании различных групп для последующей модификации электродов

В таблице 1 показаны результаты определения релиза ловастатина из покрытий, на которые нанесен ловастатин различной концентрации.

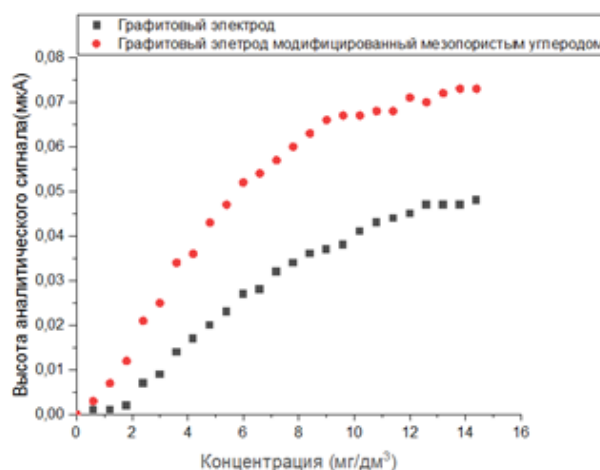


Рис. 1. Зависимость высоты аналитического сигнала от концентрации добавки на графитовом электроде и графитовом электроде модифицированном мезопористым углеродом

Таблица 1. Результаты определения релиза ловастатина из покрытий имплантатов

Наименование образца	Содержание ловастатина, мг/дм ³
1 Lov 3 3h	$1,11 \pm 0,17$
0,5 Lov 3 3h	$0,525 \pm 0,079$
0,1 Lov 3 3h	$0,184 \pm 0,028$

Список литературы

1. Silva T. D. et al. Development and validation of a simple and fast HPLC method for determination of lovastatin, pravastatin and simvastatin // *Journal of chromatographic science*, 2012. – V. 50. – № 9. – P. 831–838.
2. Novosvĕtská L. et al. Fully automated method based on on-line molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for determination of lovastatin in dietary supplements containing red yeast rice // *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2019. – V. 411. – P. 1219–1228.

ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛ В РЕАКЦИЯХ С 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ

Н. П. Болдырев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nikolayboldyrev12@gmail.com

Растущий интерес исследователей к бициклическим бисмочевинам октанового ряда (гликолурилам) обусловлен широкой областью их применения [1], но особое место среди них занимает тетраметилолгликолурил (ТМГУ) – 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион – благодаря наличию в структуре молекулы четырех высоко реакционноспособных гидроксиметильных групп. ТМГУ используется в качестве биоцидной добавки [2], субстрата в синтезе кукурбитурилов [3], а также – как узловая молекула в реакциях конденсации с аминами с образованием тетрациклических структур [4].

Не смотря на многообразие химии гликолурилов, возможность использования ТМГУ в качестве формальдегид-элиминирующего агента описана только для узкого ряда ароматических аминов при сплавлении [5]. Поскольку не найдено других примеров подобного применения ТМГУ, расширение круга субстратов для аналогичных реакций N-алкилирования, на наш взгляд, является перспективной задачей, поэтому целью нашей работы стало исследование свойств ТМГУ в реакциях с биологически активными 1-монозамещенными мочевины: 1-(4-этоксифенил)мочевиной (дульцином) **1a** и 1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил]мочевиной (галодифом) **1b**, – в классических условиях ведения процесса (при использовании растворителей).

Мы нашли, что реакция дульцина **1a** и галодифа **1b** с ТМГУ в полярных растворителях (воде и этаноле) при подкислении 17%-ым водным раствором HCl (Схема) завершается образованием соответствующих метиленбисмочевин (МБМ) **2a,б** с выходами 80 % и 40 % соответственно.

Структура соединений **2a,б** была доказана с помощью физико-химических методов анализа: определения $T_{пл}$, ЯМР 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и встречными синтезами с использованием формалина. Отдельно отметим, что МБМ **2a** была синтезирована нами впервые, поскольку сведений о ее получении в литературе не найдено. При этом, физико-химические свойства МБМ **2b** известны [6] и полностью согласуются с полученными нами данными.

Таким образом, нами впервые предложен способ N-алкилирования 1-монозамещенных арил- и арилалкилмочевин действием ТМГУ. В результате взаимодействия дульцина **1a** и галодифа **1b** с ТМГУ в кипящих полярных растворителях получены соответствующие метиленбисмочевины: N,N'-метилен-бис(3-(4-этоксифенил)-мочевины) **2a** и N,N'-метилен-бис(3-(3'-хлор-дифенилметил)-мочевины) **2b**, являющиеся перспективными объектами для изучения их биологически активных свойств.

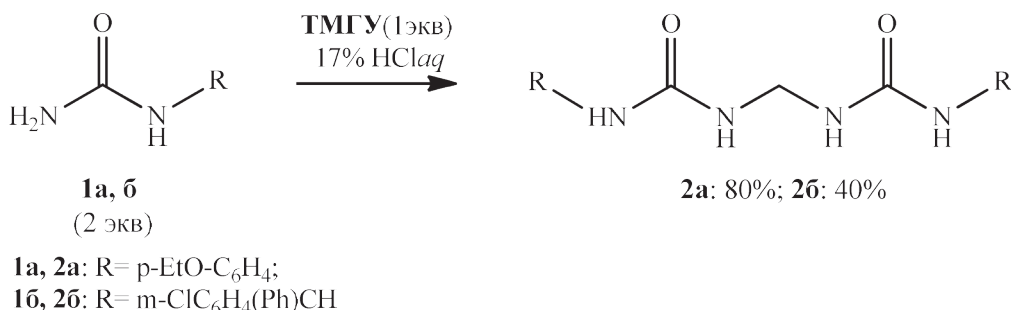


Схема 1. Получение метиленбисмочевин с использованием ТМГУ

Список литературы

1. Kravchenko A. N., Baranov V. V., Gazieva G. A. // *Russ. Chem. Rev.*, 2018. – Vol. 87. – № 1. – P. 89–108.
2. Маиута Н. Д., Шварцентруббер П., Бури М., Гейн П. А. Ч. Патент РФ 2444193 C1; опубли. 10.03.2012.
3. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005. – V. 44. – № 31. – P. 4844–4870.
4. Wingard L. A., Johnson E. C., Sabatini J. J. // *Tetrahedron Lett.*, 2016. – 57. – 15. – P. 1681–1682.
5. Panshina S. Yu., Ponomarenko O. V., Bakibayev A. A. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2020. – № 56. – P. 112–115.
6. Мамаева Е. А., Бакибаев А. А. // *Изв. ТПУ*, 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 84–89.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II)

А. Ботезату, С. Д. Токарев, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова
Научные руководители – к.х.н. С. Д. Токарев; д.х.н., профессор О. А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, botezatu@ineos.ac.ru

Рутениевые (II) комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве фотоактивных материалов, компонентов органической электроники, OLED, люминесцентных датчиков и т. д. [1]. Использование комплексов рутения в качестве сенсоров на катионы металлов является одной из новых областей развития подобного класса соединений [2]. Для работы сенсорных систем дополнительно необходимо наличие структурного фрагмента, обеспечивающего селективное связывание с аналитом. Этот фрагмент должен находиться в сопряжении с хромофорной частью молекулы [3]. В таком случае при связывании рецепторного фрагмента с аналитом произойдет значительное изменение оптических или электрохимических свойств органической молекулы, что и будет аналитическим сигналом. Однако в литературе описано мало примеров работ, направленных на изучение влияния координации второго металла на физико-химические характеристики исходного комплекса [4].

В данной работе было получено 8 новых имидазофенантролиновых комплексов рутения (II), содержащих рецепторные центры, способные связываться с широким рядом катионов металлов (Схема 1).

Все соединения были охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов. Для изучения комплексообразования комплексов рутения (II) с катионами Ag^+ , Ba^{2+} ,

Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} были использованы методы УФ-видимой спектроскопии, ЯМР спектроскопии и цикловольтамперометрии. Во всех случаях наблюдалось образование стабильного гетеробиметаллического комплекса.

Стоит отметить, что для всех комплексов помимо основного рецепторного центра имеется фрагмент имидазола, способного также координировать катионы металлов. В некоторых случаях было невозможно однозначно определить участвует ли атомы азота имидазола в комплексообразовании. К сожалению, нам не удалось получить кристаллы биметаллических комплексов, чтобы окончательно доказать координацию второго катиона на рецепторном фрагменте. Поэтому для соединений, содержащих краун-эфирный фрагмент был использован метод EXAFS для доказательства структуры гетеробиметаллического комплекса. Было обнаружено, что рутений находится октаэдрическое окружение из атомов азота. Это подтверждает тот факт, что катион второго металла не замещает рутений у 1,10-фенантролина. А второй катион металла в свою очередь катион координируется только по макроциклическому фрагменту.

Введение в состав комплексов катиона второго металла слабо влияет на граничные молекулярные орбитали исходного монорутениевого комплекса, хотя существенно изменяет вероятности путей релаксации. При этом изменение интенсивности люминесценции для разных ком-

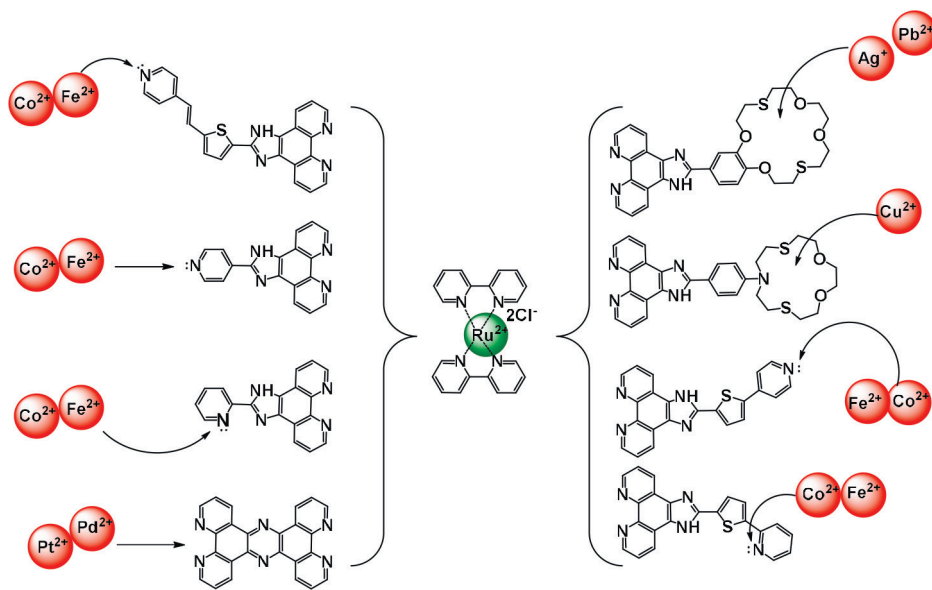


Схема 1.

плексов при комплексообразовании значительно отличается. Вероятно данное явление зависит от различий в электронных состояниях моноруте-

ниевого комплекса и его гетеробиметаллического аналога.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00267).

Список литературы

1. Kumar S., Singh S., Kumar A., Murthy K. S. R., Singh A. K. // *Coord. Chem. Rev.*, 2022. – V. 452. – P. 214272.
2. Conti L., Macedi E., Giorgi C., Valtancoli B., Fusi V. // *Coord. Chem. Rev.*, 2022. – V. 469. – P. 214656.
3. Grigorenko B. L., Krylov A. I., Nemukhin A. V. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017. – V. 139. – P. 10239–10249.
4. Alreja P., Kaur N. // *RSC Adv.*, 2016. – V. 6. – P. 23169–23217.

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЙНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ИЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

А. В. Вавина, М. М. Сейткалиева, В. П. Анаников

Научный руководитель – д.х.н, академик, профессор, заведующий лабораторией В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, secretary@ioc.ac.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические легкоплавкие соли ($T_{пл.} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), стабильные в жидком состоянии. Жидкое состояние в широком интервале температур (диапазон ликвидуса), низкое давление паров и пожаробезопасность позволяют использовать соединения данного класса в качестве растворителей. Физические и физико-химические свойства ИЖ очень чувствительны к изменениям структуры, что дает возможность «настраивать» растворители под конкретные задачи. В настоящее время ионные жидкости применяются в качестве реакционных

сред, экстрагентов, поверхностно-активных веществ, электролитов, смазочных материалов.

Основными препятствиями к широкому использованию ионных жидкостей в промышленности и науке является их высокая стоимость и сложная регенерация. Для снижения стоимости производства и экологической нагрузки необходим переход к получению ионных жидкостей из биовозобновляемого сырья.

5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) – перспективное соединение-платформа, получаемое из целлюлозы. Заместители в α -положениях

фуранового цикла позволяют снизить его реакционную способность и, соответственно, увеличивают стабильность получаемых соединений. Различные функциональные группы, расположенные в этих заместителях позволяют производить функционализацию фуранового фрагмента в двух направлениях независимо [1]. Сочетание высокой стабильности и широких возможностей для функционализации превращают 5-ГМФ в хорошую платформу для дизайна ионных жидкостей.

Ранее нами была разработана методика получения протонных ионных жидкостей из 5-ГМФ [2]. В данной работе был рассмотрен широкий ряд заместителей при аммонийном катионном центре и ряд неорганических анионов. Однако при создании протонных ионных жидкостей недопустимо использование слабых кислот и не толерантных к кислотам функциональных групп из-за кислотно-основного равновесия.

Значительно большее разнообразие доступно в случае апротонных ионных жидкостей. Поэтому в данной работе показан подход, позволяющий получать разнообразные катионы для апротонных ИЖ из 5-ГМФ. Путь синтеза включает в себя 2 необходимые стадии: восстановительное аминирование (превращение

альдегидной группы в третичный амин) и кватернизацию полученного амина йодметаном (создание катионного центра). В качестве путей модификации гидроксильной групп возможно получение сложных эфиров или замена на хлор. Процесс ацилирования проводят после формирования аминогруппы, но перед кватернизацией, что упрощает очистку продуктов. Замену гидроксильной группы на хлор с использованием хлористого тионила проводят только после формирования катионного центра, что предотвращает процесс олигомеризации. Финальной стадией получения всех ионных жидкостей в данной работе является замена йодид-анионов на анионообменной смоле на хлор или ацетат. В ходе работы было получено и описано 9 новых соединений, из которых 6 - ИЖ. Для всех полученных ионных жидкостей была исследована способность к растворению целлюлозы методом электронной микроскопии.

Таким образом, была разработана методика получения апротонных аммонийных ионных жидкостей из 5-ГМФ с защищенной, замещенной и свободной гидроксильными группами.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

Список литературы

1. Galkin K. I., Ananikov V. P. // *ChemSusChem*, 2019. – V. 12. – P. 2976–2982.
2. Seitkalieva M. M., Vavina A. V., Posvyatenko A. V., Egorova K. S., Kashin A. S., Gordeev

E. G., Strukova E. N., Romashov L. V., Ananikov V. P. // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021. – V. 9. – № 9. – P. 3552–3570.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЕМОИНИЦИАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Р. А. Ваганов, М. В. Кузьмичёва, М. С. Шмаргунова

Сибирский федеральный университет

660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79, rvganov@sfu-kras.ru

Технологии производства биодизеля достаточно быстро развиваются в Европе, США и Бразилии. Наиболее доступным сырьем для переработки в биотоплива в России является рапс.

Основными методами получения биотоплива из биомассы являются этерификация, гидрирование, пиролиз и др. [1]. Практический интерес представляет термическая переработка растительных масел [2]. В результате пиролиза

растительные масла разлагаются до алканов, алкенов и жирных кислот[3].

В работе исследовано влияние различных химических инициаторов на выход и качество продуктов низкотемпературного пиролиза рапсового масла.

Низкотемпературный пиролиз проводили на лабораторной установке периодического действия, включающую реактор (500 мл), систему

Таблица 1. Выход и свойства жидких продуктов пиролиза

№	Инициатор (3 % масс.)	$\eta_{ж}$, % масс	$\rho_{ж}$, г/см ³	$\eta_{дф}$, % масс	$\rho_{дф}$, г/см ³	$\nu_{дф}$, мм ² /с
1	без инициатора	89,15	0,901	47,5	0,862	6,2
2	H ₂ O ₂	91,72	0,895	45,32	0,865	5,5
3	Ацетанилид	90,80	0,895	15,67	0,760	1,9
4	SiO ₂ (18 нм)	87,50	0,896	48,55	0,862	4,8

$\eta_{ж}$, $\rho_{ж}$ – выход и плотность жидких продуктов пиролиза; $\eta_{дф}$, $\rho_{дф}$, $\nu_{дф}$ – выход (от РМ), плотность и вязкость дизельной фракции, полученной из пиролизата.

охлаждения и сбора продуктов. Реактор помещается в муфельную печь, с регулируемой скоростью нагрева. Схема установки приведена в работе [4].

В качестве исходного сырья использовано рапсовое масло (РМ): плотность – 918 кг/м³; перекись водорода H₂O₂ (хч), ацетанилид C₈H₉NO (хч), наночастицы SiO₂ (18 нм).

Технологические параметры процесса: температура – 500 °С, скорость нагрева – 8 °С/мин, время изотермической выдержки – 1 ч, давление – атмосферное. Полученные жидкие продукты подвергались перегонке. Плотность определена по ГОСТ 3900-85 при 20 °С, вязкость – по ГОСТ 33-2016 при 40 °С.

Выход и свойства жидких продуктов приведены в таблице 1.

В результате процесса пиролиза при 500 °С получены с высоким выходом (87,50–91,72 % масс.) жидкие продукты, характеризующиеся пониженной, относительно исходного РМ, плотностью. Пиролизат, в отличие от исходного РМ, перегоняется с получением дизельной фракции (Т_{к.к.} 330 °С). Добавка ацетанилида су-

щественно снижает выход дизельной фракции. Наибольший выход фракции до 330 °С (48,55 % масс.) получен при добавлении наночастиц SiO₂ (18 нм). Это объясняется каталитической активностью наночастиц оксида кремния. Стоит отметить, что плотность и вязкость полученных дизельных фракций сопоставима с нефтяным дизельным топливом, что говорит о возможности их применения в качестве моторного топлива для дизельных двигателей.

Работа выполнена по государственному заданию по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Список литературы

1. Миркин Б. М. Биотопливо: за и против / Б. М. Миркин, Л. Г. Наумова // Биология в школе, 2008. – № 8. С. 3–5.
2. Юсевич А. И. Особенности совместного термкрекинга нефтяных остатков и растительных масел / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Нефтехимия, 2010. – Т. 50. – № 3. – С. 241–246.
3. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы / Рахманкулов Д. Л., Вильданов Ф. Ш., Николаева С. В., Денисов С. В. // Башкирский химический журнал, 2008. – Т. 15. – № 2. – С. 36–52.
4. Прошкин С. Е., Косицына С. С., Грайворонский И. С., Бурюкин Ф. А. Комплексное исследование жидких продуктов коксования обнаруживает нефтяные остатки ОАО «АНПЗ ВНК» // Журнал СФУ. Химия, 2014. – № 1.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С(30)-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ БЕТУЛИНА С АРИЛСУЛЬФИНАТАМИ НАТРИЯ

Е. Д. Вахрушева, К. К. Ниских, К. Е. Терещенко

Научный руководитель - д.х.н., заведующий кафедрой органической химии Ю. Г. Тришин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Высшая школа технологии и энергетики

198095, Санкт-Петербург, Ивана Черных, дом 4, vakhrusheva_h@mail.ru

Бетулин **1**, пентациклический тритерпеноид лупанового ряда, обладает широким спектром ценных фармакологических свойств (иммуномодулирующие, противовоспалительные, противогрибковые, антибактериальные) [1]. Является основным компонентом коры березы (содержание до 35 %) и привлекает внимание в качестве платформы для получения потенциальных лекарственных субстанций. К настоящему времени в молекулу бетулина введены разнообразные функциональные группы, что во многих случаях положительно повлияло на проявляемые биологические свойства [2]. Однако производные бетулина, содержащие в своём составе сульфонильные группировки, представлены в литературе незначительным числом примеров [3]. В то же время сульфоны, как известно [4], обладают

противовоспалительными, анти-ВИЧ, противомикробными, противоопухолевыми, противомалярийными свойствами.

В связи с этим в данной работе нами впервые осуществлён синтез С(30)-арилсульфонильных производных бетулина взаимодействием С(30)-галогенсодержащих бетулина с арилсульфинатами натрия.

Исходный бетулин **1** получали экстракцией тонкоизмельченной коры березы смесью толуол-петролейный эфир (т. кип. 70–100 °С). Затем его ацетилировали уксусным ангидридом в среде пиридина [5] (соединение **2**), а далее иодировали в среде ДМА [6] (соединение **3**). Полученный 30-иод-3,28-бис-О-ацетат бетулина **3** обрабатывали небольшим избытком натриевой соли соответствующего ароматического сульфи-

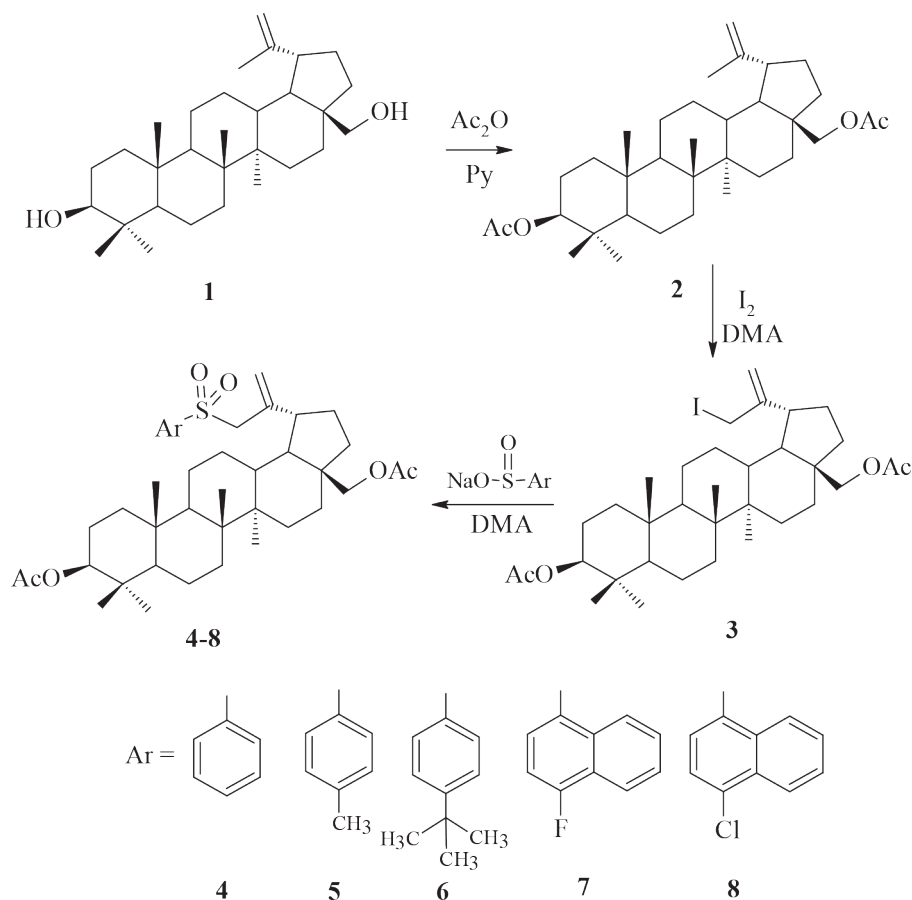


Схема 1. Получение сульфонов бетулина 4–8

ната при комнатной температуре в среде ДМА (схема 1). Состав и структура синтезированных сульфонов **4–8** (выход 81–92 %), представляющих собой кристаллические вещества, доказана с помощью масс-спектрометрии и ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии.

Список литературы

1. G. A. Tolstikov, O. B. Flekhter, E. E. Shultz, L. A. Baltina, A. G. Tolstikov // *Chem. for Sustainable Development*, 2005. – Vol. 13. – P. 1–29.
2. A. Tolmacheva, L. N. Shelepenkina, Yu. B. Vikharev, L. V. Anikina, V. V. Grishko, A. G. Tolstikov // *Chem. of Natural Compounds*, 2005. – Vol. 41. – № 6. – P. 701–705.
3. G. V. Giniyatullina, O. B. Kazakova, N. I. Medvedeva, I. V. Sorokina, N. A. Zhukova, T. G. Tolstikova, G. A. Tolstikov // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2013. – Vol. 39. – № 3. – P. 329–337.
4. I. Ahmad, Shagufta // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2015. – Vol. 7. – Iss. 3. – P. 19–27.
5. I. E. Mohamed, M. I. Choudhary, S. Ali, S. Anjum, Atta-ur-Rahman // *Acta Cryst.*, 2006. – Vol. 62. – P. 1352–1354.
6. S. V. Yemets, T. E. Shubina, P. A. Krasutsky // *Organic and biomolecular chemistry*, 2018. – Vol. 11. – P. 2891–2897.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФЕНОЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОХРОМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛАКТОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Д. Д. Волкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. В. Мызников

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, volkovadiana2001@gmail.com

Обратимые термохромные материалы относятся к числу так называемых «умных» материалов, т.е. способных изменять свою окраску в зависимости от температуры окружающей среды. Такие материалы применяются в лакокрасочной и текстильной промышленности.

Термохромные системы преимущественно состоят из трёх компонентов: красителя (лактонная форма), проявителя (слабая органическая кислота) и растворителя. Типичные композиции при понижении температуры углубляют свою окраску, а при повышении полностью обесцвечиваются [1].

В литературе приведены примеры термохромных композиций на основе органических красителей с различным содержанием трёх компонентов, но при этом практически отсутствуют данные о влиянии природы всех компонентов на изменение окраски композиций. Таким образом важной проблемой является изучение влияния каждого компонента на характеристики тер-

Таким образом, впервые синтезированы С(30)-арилсульфонильные производные 3,28-бис-О-ацетата бетулина **4–8**, представляющие интерес как биологически активные вещества.

мохромных систем для дальнейшего проектирования композиций с необходимыми свойствами.

Мы изучили композиции с различными нитрофенолами, которые использовались в качестве проявителя. Результаты приведены в таблице 1.

Считается, что изменение окраски связано с взаимодействием проявителя (кислоты) и красителя (рис. 1). Таким образом, кислотность проявителя может быть его ключевой характеристикой.

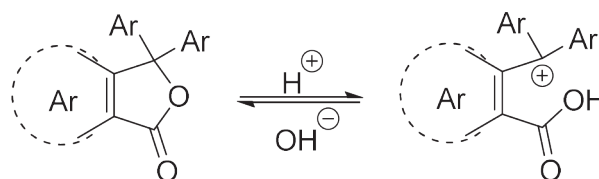


Рис. 1. Переход от неокрашенной формы красителя к окрашенной

Таблица 1. Окраска композиций при изменении температуры

Проявитель	pKa	Цвет композиции при нагревании	Цвет композиции при охлаждении
2-Нитрофенол	7,23	желтый	желтый
4-Нитрофенол	7,15	синеватый	синий
2,4-Динитрофенол	4,08	желтый	бирюзовый
2,6-Динитрофенол	4,15	желтый	бирюзовый
2,4,6-Тринитрофенол	0,8	темно-зеленый	желтый

Предполагалось, что нитрофенолы, обладающие свойствами слабых кислот, будут демонстрировать хороший контраст цвета. Однако, композиции с 2-нитрофенолом и 4-нитрофенолом почти никак не изменяла окраску при различных температурах. Так же стоит отметить, что в композиции с 2-нитрофенолом краситель и проявитель не вступали во взаимодействие, так как не наблюдалось характерной окраски красителя.

Композиция с 2,4,6-тринитрофенолом представляет особый интерес, так как она демонстрировала наибольший контраст цвета. Необычным также является тот факт, что в отличии от типичных термохромных композиций композиция с

тринитрофенолом при повышении температуры углубляет свою окраску.

Таким образом, мы нашли, что в ряду нитрофенолов pKa не является ключевой характеристикой проявителя. Вероятно, что механизм образования цвета зависит не только от кислотности проявителя, но и от других процессов, происходящих с молекулой красителя.

Для 2,4,6-тринитрофенола, который является сильной кислотой, обнаружено явление обратного термохромизма, т. е. композиции с тринитрофенолом обесцвечиваются при низкой температуре и углубляют окраску при нагревании.

Список литературы

1. A. D Towns. *ChemiChromics USA* 99, 1171-1182, 2015.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЦЕТОНА КАК РЕЭКСТРАКТИВНОГО АГЕНТА ПРИ ОЧИСТКЕ ФЕНОЛА, ПОЛУЧАЕМОГО ПО КУМОЛЬНОМУ МЕТОДУ

И. С. Гаганов

Научный руководитель – д.т.н., профессор А. К. Фролкова

МИРЭА Российский технологический университет, ИТХТ
Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, ivan.gaganov@yandex.ru

Фенол является важным продуктом в промышленности основного органического синтеза, более 95 % которого производится в мире по кумольной технологии [1]. Несмотря на то, что процессу уже более 70 лет, технология характеризуется наличием большого числа побочных продуктов, образуемых из диметилфенилкарбинола, который, в свою очередь, получается за счет распада гидропероксида кумола на стадии окисления кумола. Кроме того, при производстве фенола получается ацетон в количестве около 600 кг на тонну фенола и конкурентоспособность технологии обеспечивается возмож-

ностью его квалифицированного использования [2].

Целью настоящего исследования является разработка процесса очистки фенола от гидроксиацетона и других легколетучих примесей за счет использования ацетона как разделяющего агента (РА) в процессе реэкстрактивной ректификации (РЭР). В качестве метода исследования используются математическое моделирование и вычислительный эксперимент в среде Aspen Plus. Для описания парожидкостного равновесия (ПЖР) использована модель локальных составов – уравнение NRTL.

Диаграмма исходной десятикомпонентной смеси состава (масс. доли): ацетон (А; 0,0135) – вода (В; 0,009) – оксид мезитила (ОМ; 0,00025) – гидроксиацетон (ГА; 0,0011) – изопропилбензол (ИПБ; 0,0224) – альфа-метилстирол (АМС; 0,0224) – фенол (Ф; 0,9305) – 2-метилбензофуран (2МБФ; 0,0005) – диметилфенилкарбинол (ДМФК; 0,00025) – метилфенилкетон (МФК; 0,0001) характеризуется наличием 15 бинарных (5 из них гетерогенные) и 5 тройных азеотропов. Фазовый портрет системы довольно сложный из-за наличия в системе азеотропов с промежуточными температурами кипения – седловидных точек, порождающих сепаратрические многообразия разной размерности, которые накладывают термодинамические ограничения на процесс ректификации. Для разделения данной смеси на первом этапе предлагается специальный метод разделения – реэкстрактивная ректификация. В качестве разделяющего агента выбран ацетон. Структура комплекса РЭР представлена на рис. 1.

Проведен расчет процесса и определены статические параметры работы колонны РЭР: соотношение количеств исходной смеси и РА – 1 : 2; давление в колонне – 0,4 атм.; эффективность колонны – 30 теоретических тарелок (т.т.); уровень подачи исходной смеси – 10 т.т. (нумерация тарелок с верха колонны); уровень подачи РА (ацетона) – 22 т.т.; флегмовое число – 1,34. Составы продуктовых потоков: дистиллята А – 0,9750; В – 0,0041; ОМ – 0,0001; ГА – 0,0005;

ИПБ – 0,0102; АМС – 0,0101; куба А – 0,0001; ОМ – 0,0001; АМС – 0,0001; Ф – 0,9988; 2МБФ – 0,0005; ДМФК – 0,0003; МФК – 0,0001. Температуры продуктовых потоков: $T^D = 32,02\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^W = 151,44\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности организации процесса выделения фенола из десятикомпонентной смеси реэкстрактивной ректификацией с легколетучим разделяющим агентом – ацетоном, что позволяет не только повысить качество целевого продукта, но и решить проблему квалифицированного использования второго продукта кумольного производства (ацетона) за счет его вовлечения в технологическую цепочку.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00620-П.

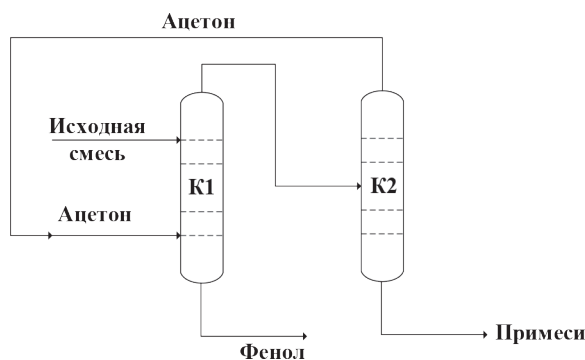


Рис. 1. Комплекс реэкстрактивной ректификации исходной десятикомпонентной смеси

Список литературы

1. Тимофеев В. С., Серафимов Л. А., Тимошенко А. В. *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. Учеб. для ВУЗов. 3-е изд., перераб., доп. – М.: Высшая школа, 2010. – 408 с.
2. Weber M., Weber M., Weber V. Phenol // In: *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, New York, 2020. – 20 p.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7-ХЛОР-3-ГИДРОКСИ-5-ФЕНИЛ-1Н-БЕНЗО[e][1,4]ДИАЗЕПИНА-2(3Н)-ОНА

А. В. Глушков, В. И. Павловский, А. В. Павловский

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pavlovsky@tpu.ru

Поиск новых селективных гипноседативных средств интересует человечество последние несколько сотен лет. Поскольку применяемые до

сегодняшнего времени снотворные средства: этанол, барбитураты, бензодиазепины и производные небензодиазепиновой природы (золпи-

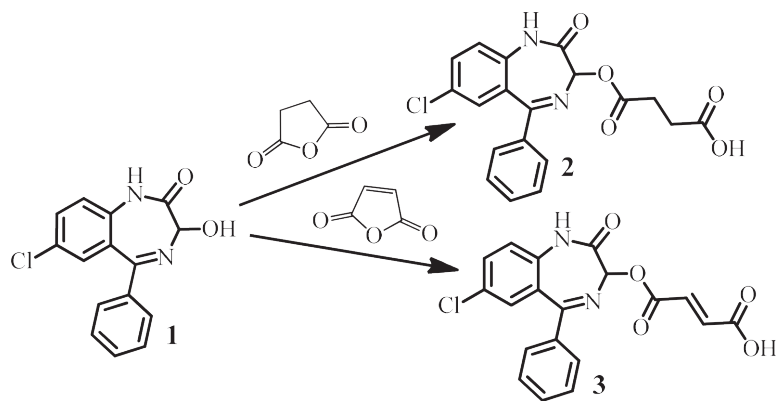


Схема 1.

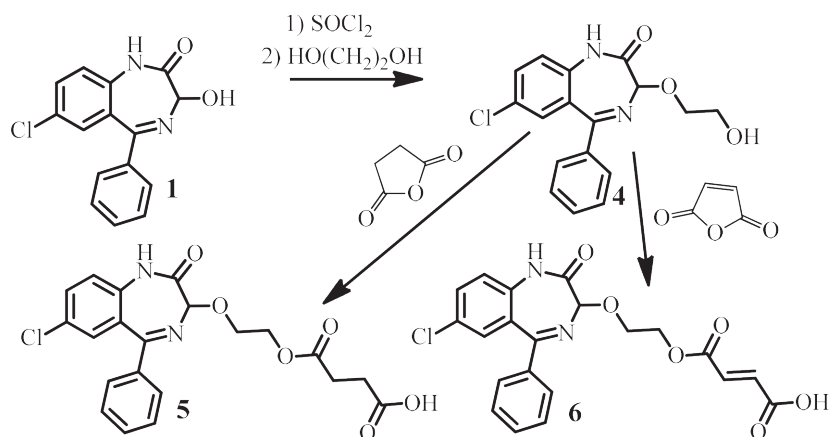


Схема 2.

дем, зопиклон и залеплон) обладают побочными эффектами, такими как привыкание, возникновение зависимости и др.

Недавно введен в медицинскую практику новый гипноседативный препарат Левана® IC (3-гемисукцинат феназепама) лишенный вышеперечисленных недостатков [1].

С целью поиска новых гипноседативных средств нами осуществлен синтез соединений **2** и **3**. Конденсацией 3-гидроксибензодиазепаина **1** с янтарным и малеиновым ангидридом соответственно (Схема 1).

Также были синтезированы производные **5** и **6**. Конденсацией 3-(2-гидроксиэтокси)-бензодиазепаина с янтарным и малеиновым ангидридом соответственно (Схема 2).

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского политехнического университета.

(Проект Приоритет-2030-НИП/ИЗ-009-0000-2023).

Список литературы

1. А.с. № 1828645 (СССР), С. А. Андронати, Л. Н. Якубовская, А. С. Яворский, В. И. Павловский, Н. Я. Головенко, С. Б. Середенин, Т. А. Воронина, Г. М. Молодавкин, Т. Л. Га-

рибова, Ю. А. Бледнов, А. Л. Мозинаришвили, Б. И. Любимов, Б. М. Пятин, С. М. Выровицкова, В. С. Битенский, М. Д. Гордей – 09.07.1990; опубл. 10.01.1996.

СИНТЕЗ 4,5-ДИЭТИНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ С «PUSH-PULL» СИСТЕМОЙ

А. С. Голубев

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. И. Говди

Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, a.govdi@spbu.ru.

В настоящее время различные области химии, медицины и многие другие активно нуждаются в органических и металлоорганических соединениях, обладающих люминесцентными свойствами, в качестве флуоресцентных красителей, сенсоров, органических светодиодов и др. Биомиджинг является одним из инновационных направлений, который основывается на методах визуализации на основе флуоресценции, которые могут обнаруживать, визуализировать и характеризовать морфологические и динамические явления биологии на молекулярном уровне [1].

Однако, несмотря на существование большого числа флуоресцентных красителей большой популярностью пользуются низкомолекулярные флуорофоры, поскольку они обладают рядом ключевых преимуществ, такими как небольшой размер, простота использования и возможность химической настройки [2, 3]. На сегодняшний день существующие на рынке флуоресцентные красители далеко не всегда отвечают запросам современной науки, поэтому дизайн новых флуорофоров является актуальной задачей для удовлетворения нужд биологии и медицины при биовизуализации, а также при получении OLEDs и хемосенсоров.

Одним из таких потенциальных соединений с флуоресцентными свойствами являются замещенные 1,2,3-триазолы. 1,2,3-Триазолы занимают лидирующее место в различных областях фундаментальных и прикладных исследований благодаря синтетической доступности, возможности варьировать структуру по трем положе-

ниям гетероцикла, и широкому спектру биологических свойств [4]. Медь-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC) является одним из наиболее широко используемых методов синтеза, замещенных 1,2,3-триазолов как из терминальных алкинов, так и галогеналкинов [5]. Использование CuAAC для 1-иодбута-1,3-диенов и органических азидов позволило нам получить 4-этинил-5-иод-1,2,3-триазол **1** с выходом 95 % [6]. Последующее замещение атома иода на этинильный фрагмент, содержащий донорный заместитель, реакцией Соногаширы приводит к 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолам **3** с «push-pull» системой.

Полученные триазолы, содержащие в 5-положении кольца арильные заместители с электрондонорными заместителями, а в С4-положении электронакцепторные группы, обладают уникальными флуоресцентными свойствами.

Таким образом, CuAAC органических азидов к 1-иодбута-1,3-диенам в комбинации с реакцией Соногаширы является эффективным и удобным методом синтеза ряда ранее неизвестных 4,5-диэтинил-1H-1,2,3-триазолов с интересными фотофизическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-73-10077-П. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

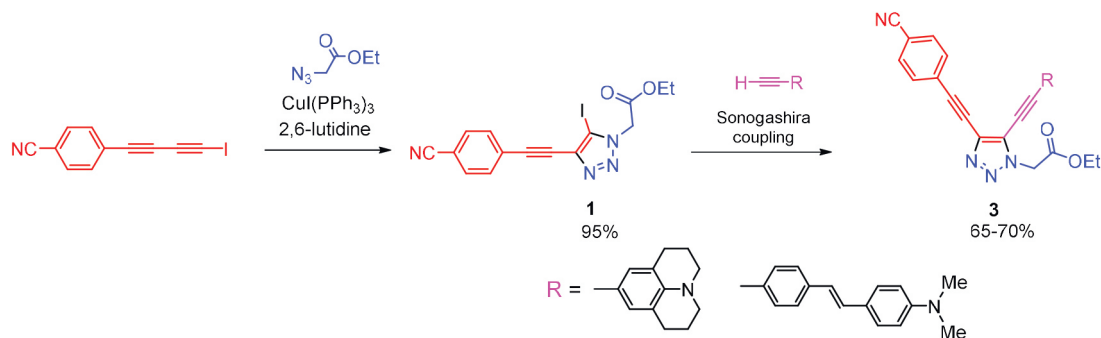


Схема 1.

Список литературы

1. Tian Z., Tian X., Feng L., Tian Y., Huo X., Zhang B., Deng S., Ma X., Cui J. // *J. Mater. Chem. B.*, 2019. – Vol. 7. – P. 4983–4989.
2. Efremova M. M., Govdi A. I., Frolova V. V., Rumyantsev A. M., Balova I. A. // *Molecules*, 2021. – Vol. 26. – № 9. – P. 2801.
3. Govdi A. I., Tokareva P. V., Rumyantsev A. M., Panov M. S., Stellmacher J., Alexiev U., Danilkina N. A., Balova I. A. // *Molecules*, 2022. – Vol. 27. – № 10. – P. 3191.
4. Sahu A. // *Current Organocatalysis*, 2021. – Vol. 8. – P. 271–288.
5. Hein J. E. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. – Vol. 48. – P. 8081.
6. Govdi A. I., Danilkina N. A., Ponomarev A. V., Balova I. A. // *J. Org. Chem.*, 2019. – Vol. 84. – P. 1925–1940.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ННС/Au (I)

М. В. Грудова, Д. О. Прима, В. П. Анаников

Научный руководитель – д.х.н., академик, руководитель лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) ИОХ РАН В. П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский пр-т., 47, grudovamv@gmail.com

Область применения комплексов N-гетероциклических карбеновых (ННС) комплексов золота (I) начинается с катализа органических реакций, например таких как гидроаминирование, циклоприсоединение, а также реакций активации связи C–H. Также ННС/Au (I) комплексы всё чаще находят своё применение в области материаловедения, где их можно использовать в качестве «строительных блоков» для получения функциональных материалов, таких как металлоорганические каркасы и тонкие пленки. Кроме того, было показано, что комплексы ННС/Au (I) проявляют биологическую активность и активно исследуются в качестве потенциальных лекарственных средств для лечения различных заболеваний [1–3].

Синтез ННС/Au (I) комплексов основан на реакции прекурсора ННС с соединением золота (I). Затем полученные комплексы вводились в реакцию с алкинами в присутствии различных

оснований. В результате такой реакции были получены ННС/Au (I) алкиновые комплексы с выходами до 75 %. В данной работе мы изучили различные подходы к синтезу ННС/Au (I) алкиновых комплексов, а также изучили физико-химические свойства. При этом было достоверно установлено, что Ir/Au (I) алкиновые комплексы являются термически стабильными соединениями. Было изучено влияние среды на стабильность комплекса: прибавление неорганических кислот и оснований, действие окислителя.

В целом, комплексы ННС/Au (I) представляют собой интересный для изучения класс соединений с уникальными свойствами, которые делают их привлекательными для применений в таких областях, как катализ, материаловедение и медицинская химия.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

Список литературы

1. Scattolin T. et al. Using sodium acetate for the synthesis of [Au (NHC) X] complexes // *Dalton Transactions*, 2020. – V. 49. – № 28. – P. 9694–9700.
2. Oberkofler J. et al. Exploring the Reactivity and Biological Effects of Heteroleptic N-Heterocyclic Carbene Gold (I)-Alkynyl Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020. – V. 2020. – № 11–12. – P. 1040–1051.
3. Liu Q. et al. Tunable multicolor phosphorescence of crystalline polymeric complex salts with metallophilic backbones // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57. – № 21. – P. 6279–6283.

РАЗРАБОТКА СОКРИСТАЛЛОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТИВНОЙ МОДЕЛИ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ

Н. В. Губина, Н. С. Серов

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики*

Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49, gubina@scamt-itmo.ru

Органические кристаллические материалы становятся все более популярными, однако зачастую лимитирующим фактором в их использовании становятся неудовлетворительные физико-химические свойства. Например, в фармацевтической области многие лекарственные препараты не получают одобрения по данной причине. Сокристаллизация является одним из доступных подходов к решению данной проблемы за счет использования коформера (инертного компонента), позволяющего регулировать фармакологические свойства итогового кристалла [1]. Однако выбор правильной молекулярной пары для образования сокристаллов является трудоемким и дорогостоящим экспериментальным процессом [2], который позволяет охватить только определенные классы соединений-кандидатов. При этом, ни изучение более широкого химического пространства, ни генерация коформеров, под заранее заданные свойства итогового кристалла, невозможны при использовании традиционных подходов. При этом, объем накопленных экспериментальных данных позволяет разработать систему, основанную на искусственном интеллекте, которая могла бы охватывать все химическое пространство молекул-кандидатов и, сфокусировавшись на конкретных его частях, генерировать коформеры для образования органического кристалла с определенными физико-химическими свойствами. Данная разработка будет иметь практическое применение в таких областях как фармацевтика, энергетика и электроника.

В рамках проведенной работы была создана система, которая может генерировать молекулярные структуры коформеров, соответствующих заданным механическим параметрам сокристалла. Данная система использует генеративно-сопоставительную нейронную сеть для создания коформеров (с более чем 95 % валидных структур)

и модели машинного обучения для проверки соответствия сгенерированных структур требуемым свойствам (с диапазоном точности предсказаний 70–80 %). Для обучения этих моделей использовались 1,75 млн молекулярных структур из базы данных ChEMBL и набор 6,000 молекулярных пар, образующих сокристаллы с известными свойствами, из открытых источников [3]. Механические параметры были получены из Кембриджской базы данных [4]. Для корректного построения моделей машинного обучения предварительно был проведен анализ данных, расчет молекулярных дескрипторов и отбор наиболее важных параметров для формирования предсказания. Также для оптимизации работы генеративной и предсказательной элементов системы была осуществлена настройка гиперпараметров, влияющих на точность и скорость обучения. Результатом работы модели является набор коформеров для заданной терапевтической молекулы, которые образуют сокристалл с заранее заданными механическими параметрами, среди которых неперекрываемость кристаллических плоскостей, наличие ортогональных плоскостей, водородных связей и так далее. Данные параметры определяют пластичность органического кристалла и имеют практическое применение в различных областях, таких как фармацевтика для таблетирования сокристаллов и энергетика для получения более стабильных взрывчатых веществ [3].

Созданная модель обладает возможностью генерации как уже используемых в качестве коформеров молекул, так и новых молекул-кандидатов для образования сокристалла с улучшенными свойствами пластичности. Таким образом, область поиска потенциальных коформеров сокращается, что увеличивает вероятность получения сокристаллов с желаемыми физико-химическими свойствами.

Список литературы

1. Bolla G., Sarma B., Nangia A. K. *Crystal engineering of pharmaceutical cocrystals in the discovery and development of improved drugs* // *Chemical Reviews*, 2022. – V. 122. – № 13. – P. 11514–11603.
2. He H. et al. *Modulating the dissolution and mechanical properties of resveratrol by cocrystallization* // *Crystal Growth & Design*, 2017. – V. 17. – № 7. – P. 3989–3996.
3. Jiang Y. et al. *Coupling complementary strategy to flexible graph neural network for quick discovery of coformer in diverse co-crystal materials* // *Nature Communications*, 2021. – V. 12. – № 1. – P. 5950.
4. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk>.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА

К. С. Гуляндина, И. П. Шарычев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШНПТ М. Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ips1@tpu.ru

К настоящему моменту вещества, под действием света вступающие в химические реакции, активно применяются в различных областях науки. Так, тонкие пленки поликристаллического урацила используются в качестве биологических дозиметров для оценки воздействия УФ-излучения [1]. Способность к фотодимеризации эфиров коричной кислоты, поливинилового спирта, копала и кумароновых смол позволяет использовать данные вещества как резисты в фотолитографии [2]. В результате светоиндуцированной димеризации твердого бензальацетона происходит образование димеров α -трюксилового типа [4].

В настоящей работе впервые изучено влияние различных факторов на фотохимические свойства некоторых производных бензилиденацетона и дибензилиденацетона и проведены их синтезы по общей методике [3]. Выходы ана-

литически чистых веществ составил 50–60 % (рис. 1).

Структура полученных соединений была доказана методом ИК-спектроскопии и сравнением температур плавления синтезированных веществ со справочными значениями. Чистоту соединений подтвердили методами ТСХ, ГХ-МС и ВЭЖХ-ОФ (С-18).

Было обнаружено, что при нанесении соединения 1 на бумагу через некоторое время под действием солнечного света происходит его окрашивание в малиновый цвет, при этом соединение 1 в твердом виде и в спиртовом растворе под действием солнечного света не окрашивалось, в связи с чем было проведено изучение влияния различных факторов на окрашивание соединения 1.

Обнаружено, что под действием солнечного света происходит образование малиновой окраски соединения 1 при нанесении на поверхность

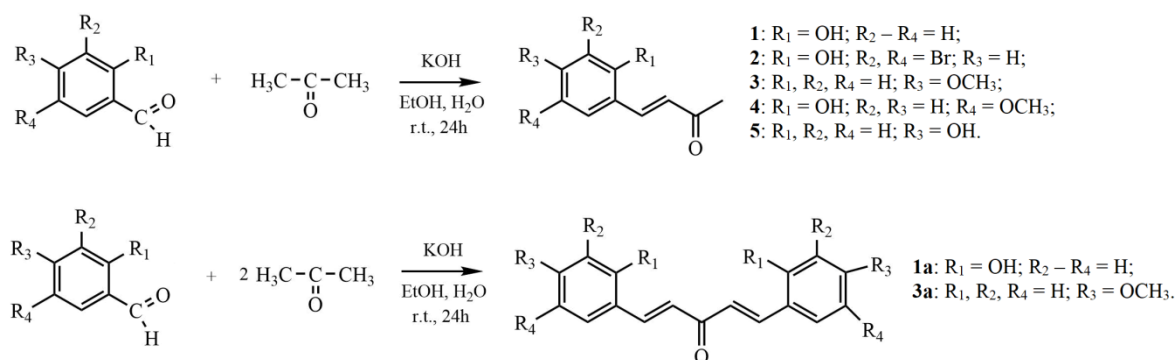


Рис. 1. Схема синтеза производных бензилиденацетона

некоторых материалов и веществ (бумага, целлюлозосодержащая ткань, древесина, шерсть, сахароза, крахмал, силикагель), а также в концентрированных водных растворах глюкозы, сахарозы, крахмала и желатина, что может быть связано с присутствием гидроксильных групп в структурах данных веществ. Скорость образования окраски соединения 1 увеличивается в зависимости от концентрации растворов сахаров.

Установлено, что на процесс образования окраски соединения 1 влияет присутствие кислорода (ускоряет процесс образования окраски вещества), вследствие чего возможен свободно-радикальный механизм реакции.

Изучены УФ-спектры соединения 1 ($\max_{1,2}$: 287 нм, 334 нм; $\min_{1,2}$: 251 нм, 316 нм) и продукта его димеризации ($\max_{1,2,3,4}$: 288 нм, 332 нм, 501 нм, 537 нм; $\min_{1,2}$: 251 нм, 318 нм) в растворе сахарозы. При анализе методом ВЭЖХ соединения 1 и продукта его димеризации наблюдалось

два пика с большим временем удерживания, что может являться доказательством образования димеров с разными вариантами сочетаний, приблизительно в равном соотношении (рис. 2).

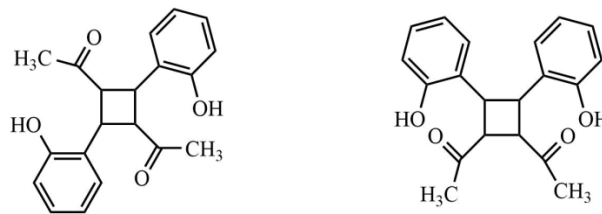


Рис. 2. Продукты димеризации соединения 1

Также было обнаружено, что соединение 2 окрашивается под действием солнечного света в комплексе с силикагелем, а соединение 4 – на поверхностях древесины и силикагеля. В остальных случаях появление окраски соединений не наблюдалось.

Список литературы

1. Kovács G., Fekete A. et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2007. – Vol. 88. – № 2. – P. 77–82.
2. Гулиев К. Г., Гараев А. А. // *Журнал прикладной химии*, 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 952–956.
3. Wang S., Ruan B. // *Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications*, 2005. – Vol. 61. – № 6. – P. 1697–1698.
4. Dekker J. // *The Journal of Organic Chemistry*, 1968. – Vol. 33. – № 6. – P. 2604–2605.

ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РЯДУ *o*-ХИНОНА

Е. А. Гусаков¹, О. П. Демидов², Ю. А. Саяпин³, И. О. Тупаева¹, Е. В. Ветрова¹,
М. А. Солдатов⁴, Т. А. Красникова¹, А. В. Метелица¹, В. И. Минкин¹

¹Институт физической и органической химии
Южный федеральный университет

344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, egusakov@sfnu.ru

²Северо-Кавказский федеральный университет
355017, Ставрополь, ул. М. Морозова, 9

³Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН
344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41

⁴Исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южный федеральный университет
344090, Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24

Широкое изучение комплексов с переносом заряда (КПЗ) связано с их уникальными физико-химическими свойствами и возможностью их применения в различных областях, таких как органические полупроводники и солнечные элементы, оптоэлектроника и оптическая связь, а также фармакология (антибактериальная и противовоспалительная активность) [1–3].

Исследование реакционной способности *o*-хинонов показало, что при взаимодействии [1,10]-фенантролин-5,6-диона (PD) с *n*-нитроанилином (PNA) образуется стабильный комплекс с переносом заряда в кристаллическом состоянии (схема 1). Полученный комплекс представляет собой первый пример изолированного промежуточного соединения в реакции конденсации *o*-хинонов с анилинами, обычно

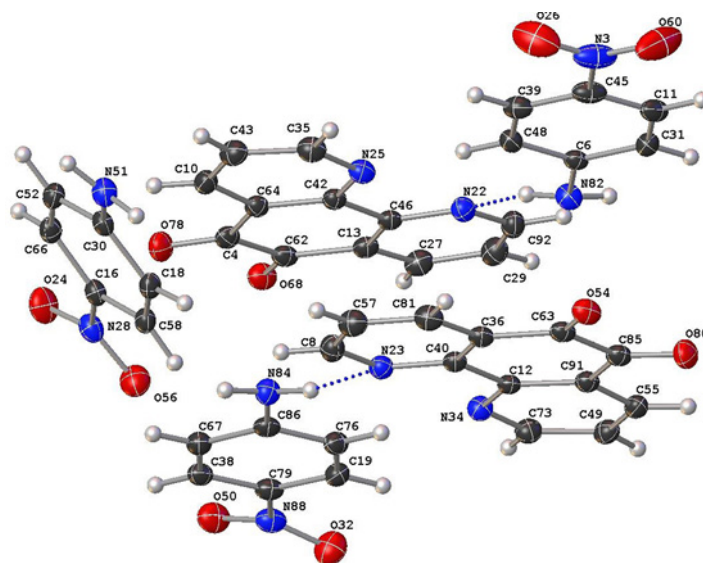
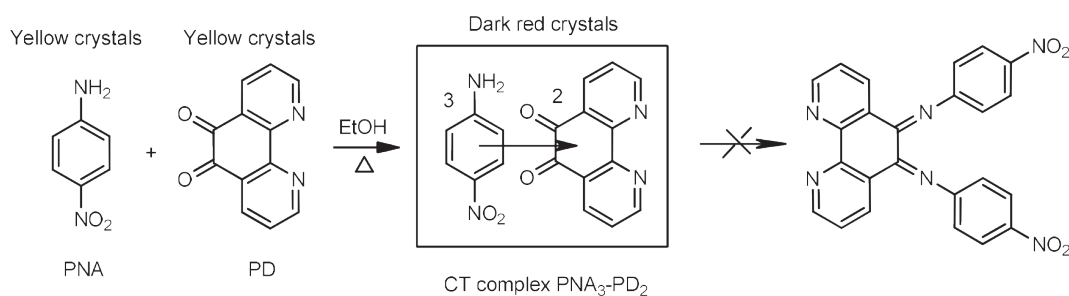
Рис. 1. Молекулярная структура комплекса PNA_3-PD_2 

Схема 1.

приводящей к образованию соответствующих хинониминов [4].

Структура комплекса PNA_3-PD_2 была определена с помощью рентгеноструктурных исследований (рисунок 1), которые показали, что соотношение донора (PNA) и акцептора (PD) составляет 3 : 2.

ИК-спектроскопия и квантово-химические расчеты показали реализацию нескольких типов донорно-акцепторных связей аминогруппы PNA с нитрогруппой другой молекулы PNA, карбонильных групп PD и гетероциклических атомов азота.

Спектр диффузного отражения кристаллического порошка комплекса PNA_3-PD_2 харак-

теризуется длинноволновой слабоструктурированной полосой поглощения до 650 нм, что характерно для КПЗ. Комплекс PNA_3-PD_2 стабилен только в твердом состоянии; при его растворении в растворителях разной полярности наблюдается диссоциация на исходные донорные и акцепторные молекулы. Согласно данным квантово-химических расчетов, полученный комплекс PNA_3-PD_2 обладает свойствами прямозонных полупроводников.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Список литературы

1. Heiska J., Nisula M. and Karppinen M. *Organic Electrode Materials with Solid-State Battery Technology* // *J. Mater. Chem A.*, 2019. – Vol. 7. – № 32. – P. 18735–18758.
2. Zhang J., Xu W., Sheng P., Zhao G. and Zhu D. *Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors* // *Acc. Chem. Res.*, 2017. – Vol. 50. – № 7. – P. 1654–1662.
3. Zulkarnain, Khan I. M., Ahmad A., Miyan L., Ahmad M. and Azizc N. *Synthesis of charge transfer complex of chloranilic acid as acceptor with p-nitroaniline as donor: Crystallographic,*

UV-visible spectrophotometric and antimicrobial studies // *J. Mol. Struct.*, 2017. – Vol. 1141. – P. 687–697.

4. Gusakov E. A., Demidov O. P., Tupaeva I. O., Vetrova E. V., Soldatov M. A., Tereshchenko A. A., Dubonosov A. D., Sayapin Y. A., Metelitsa A. V., Minkin V. I. *Materials Today Chemistry*, 2021. – V. 20. – 100462.

ОДНОРЕАКТОРНАЯ СБОРКА ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[2,1-*d*][1,2,5]ТРИАЗЕПИНОВ ИЗ *N*-АЛЛЕНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И ГИДРАЗИДОВ

Е. А. Гыргенова, А. В. Иванов

Научный руководитель – д.х.н., директор А. В. Иванов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1, e.gyrgenova@iioch.irk.ru

Возрастающий интерес к химии полиаза-гетероциклических соединений, обусловлен их биологическим и синтетическим потенциалами, позволяющими получать на их основе новые лекарственные препараты и материалы для современных технологий. Синтез производных триазепина представляет особый интерес для химиков и биологических сообществ, поэтому интенсивные исследования в этой области продолжаются. Они обладают биологическими активностями, такими как нейрорепрессивная (1) [1], анти-ВИЧ-1 (2) [2], анксиолитическая, анальгетическая и противосудорожная (3) [3] (Схема 1), и некоторые из них уже используются в качестве фармацевтических препаратов.

В данной работе нами была разработана новая одnoreакторная сборка пирроло[2,1-*d*][1,2,5]

триазепинов с различными алкил-, циклоалкил- и арильными заместителями. Реакцию проводили при комнатной температуре в спиртовой среде с добавлением каталитических количеств CF_3COOH (Схема 2). Структура полученных соединений доказана ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-, масс-спектроскопией.

Предложенная сборка может стать основой для синтеза новых классов соединений с биологическими активностями и применения в качестве функциональных молекул, а также строительных блоков для создания веществ с индивидуальными свойствами, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения фармацевтических препаратов.

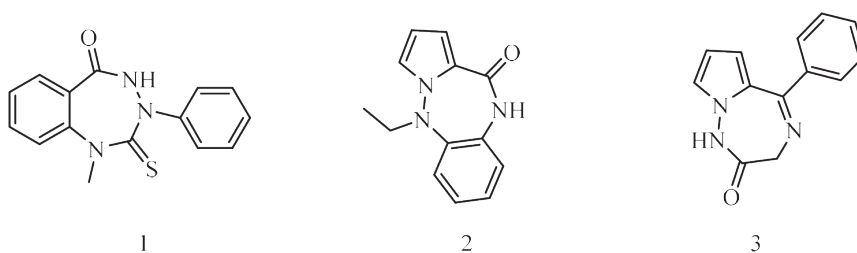


Схема 1. Триазепины, обладающие биологической активностью

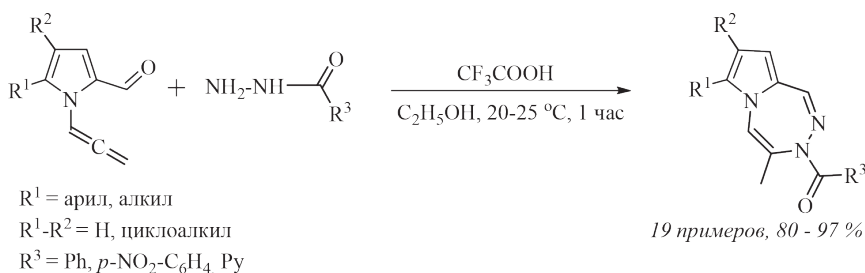


Схема 2. Одnoreакторная сборка замещенных пирроло[2,1-*d*][1,2,5]триазепинов

Список литературы

1. Ibrahim S. M., Baraka M. M., El-Sabbagh O. I., Kothayer H. // *Med. Chem. Research*, 2013. – 22. – P. 1488–1496.
2. Castellano S., Stefancich G., La Colla P., Musiu C. J. // *Heterocyclic Chem.*, 2000. – 37. – P. 1539.
3. Effland R. C., Klein J. T., Richard R. // *U.S. Patent* 4517195, 1985.

ПРИМЕНЕНИЕ SuFEx РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОКСАЗОЛА

Н. В. Даниленко, М. О. Луцук

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, nadezhda.dani@gmail.com

Бензоксазол – один из важнейших гетероциклических каркасов, обнаруженный во многих биологически активных соединениях. Производные бензоксазола обладают различной биологической активностью, в том числе противомикробным, противоопухолевым, противовирусным, антигистаминным, антиоксидантным, противовоспалительным, противосудорожным, антигельминтным, антидепрессивным и обезболивающим действием [1]. Кроме того, бензоксазолы обладают флуоресцентными свойствами и могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток или материалов для сенсорных технологий [2].

Несмотря на достаточно широкий ряд известных производных бензоксазола, о влиянии группы – SO_2F на биологическую активность известно недостаточно. Получить такие производные можно при помощи реакции сера(VI)-фторидного обмена (Sulfur (VI) fluoride exchange – SuFEx). SuFEx реакции относят к новому типу клик реакций. Понятие клик-химии было предложено в качестве концептуальной основы для селективной функционализации и молекулярной сборки. В частности, с помощью клик-реакций можно формировать синтетически важные связи углерод-гетероатом [3].

С помощью SuFEx реакции нами было получены производные 2-фенилбензоксазола (Схема 1). Процесс проводили в двухкамерном реакторе, где в камере А при взаимодействии 1,1'-сульфонилдиимидазола (SDI) с KF и муравьиной кислотой образовывался газообразный SO_2F_2 , а в камере Б протекала клик-реакция.

В ходе проведения синтеза мы столкнулись с проблемой образования больших количеств побочного продукта – бис(2-(бензоксазол-2-ил)фенил)сульфата (рисунок 1) за счет дальнейшего взаимодействия целевого продукта 2-(2-фенилфторсульфат)бензоксазола с исходным 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолом. В связи с этим нами было исследовано влияние увеличения избытка газообразного SO_2F_2 на выход основного и побочного продуктов реакции.

Таким образом, при увеличении избытка SO_2F_2 в 1,5 раза выход целевого продукта увеличивается практически в 2 раза.

Было обнаружено, что полученные производные бензоксазола способны к люминесценции, в связи с чем было принято решение о дальнейшем изучении их люминесцентных свойств.

Расчет характеристик люминесценции проводился для фторсульфатных производных 2-фенилбензоксазола с применением метода функционала плотности (DFT) в программе Gaussian 16.

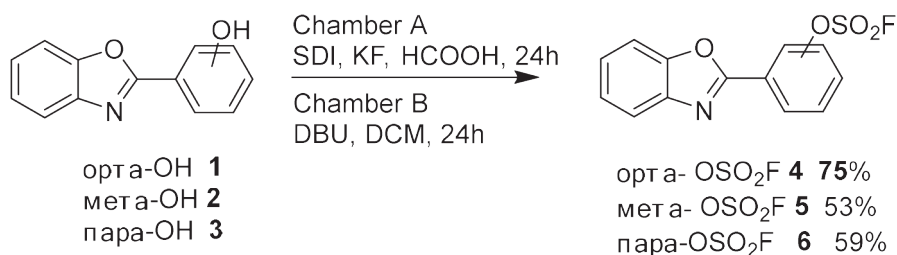


Схема 1.

Рассматривая диапазон видимого излучения на рассчитанных спектральных контурах, для орто-, мета- и пара-замещенных производных можно увидеть максимумы флуоресценции при 416, 408 и 412 нм соответственно. Это отвечает синему или сине-зеленому цвету излучения, что совпадает с визуально наблюдаемыми цветами.

Наличие выраженной способности к флуоресценции делает исследуемые соединения перспективными для создания на их основе люминесцентных сенсоров для техники и медицины.

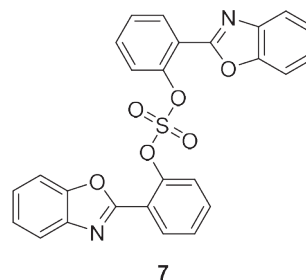


Рис. 1. бис(2-(бензоксазол-2-ил)фенил)сульфат

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00460).

Список литературы

1. Singh S.; Veeraswamy G.; Bhattarai D.; Goo J.-I.; Lee K.; Choi Y. // *Asian J. Org. Chem.*, 2015. – 4. – P. 1338–1361.
2. Jin X.; Ma X.; Zhong W.; Cao Y.; Zhao H.; Leng X.; Yang J.; Zhou H.; She M. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021. – 249. – 119217.
3. Dong J.; Krasnova L.; Finn M. G.; Sharpless K. B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014. – 53. – P. 9430–9448.

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАЗОТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Д. Д. Дегтярев

Научные руководители – к.х.н., с.н.с. А. А. Ларин; д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, holydanke@gmail.com

В последние несколько лет доминирующим трендом в создании энергоемких веществ является построение структур, основанных на модификации 3,5-дизамещенных 1,2,4-триазолов и [1,2,4]-триазоло-[1,2,4]-триазиновых бициклических структур (ТТХ, DNT, NTO). Такой подход позволяет достичь в первую очередь высоких параметров термической стабильности, что в сочетании с низкой чувствительностью и повышенным энергетическим профилем создает конкуренцию активно применяющимся аналогам (RDX, HMX, TATB). В рамках создания сбалансированных энергоемких структур нами

проводится исследование нового семейства энергоемких веществ на основе 1,2,4-триазолов, содержащих нитрофуроксанильный фрагмент. Включение 3-нитрофуроксана в общую структуру позволяет сбалансировать общий энергетический профиль без потери чувствительности и кристаллической плотности молекул. Вторым направлением нашего исследования стало создание бициклических триазоло-триазиновых структур, которые сочетают в себе высокие характеристики плотности и термостабильности, достигающиеся за счет π - π и нитро- π взаимо-

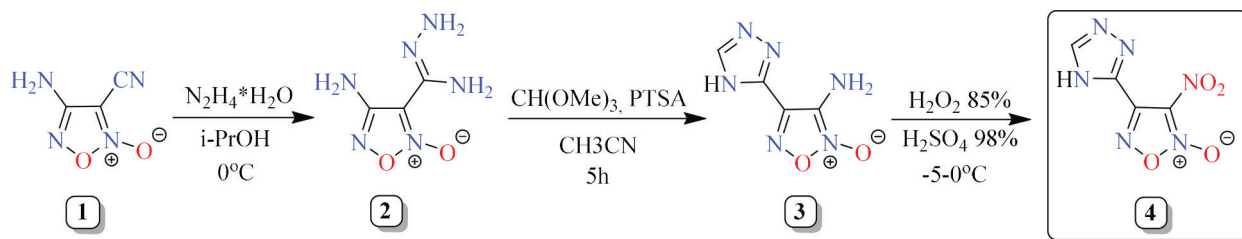


Рис. 1.

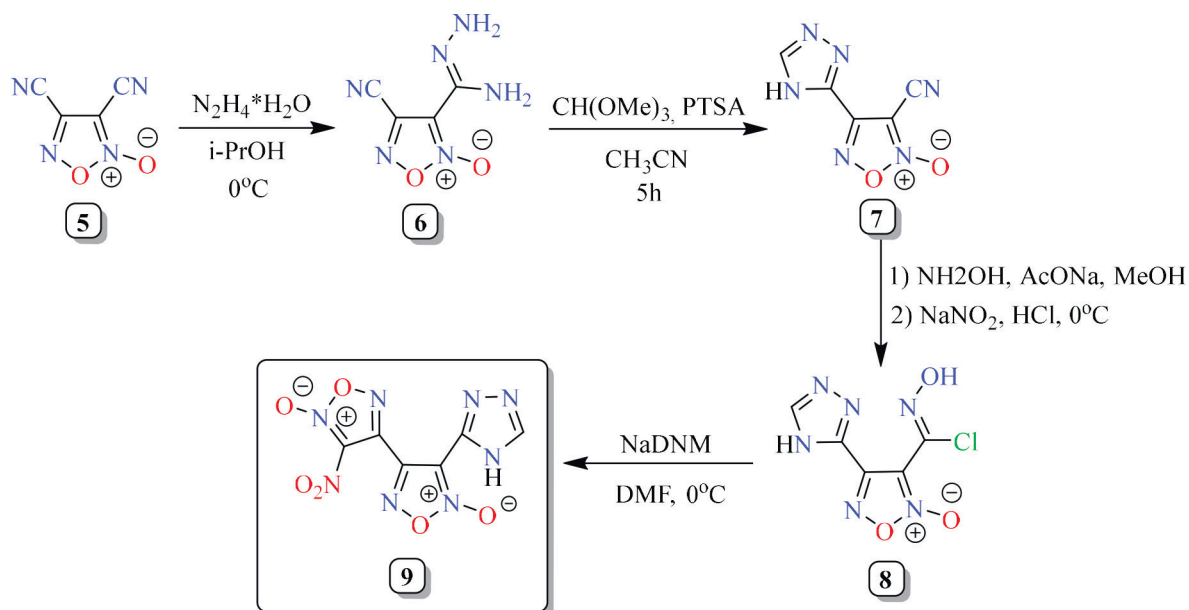


Рис. 2.

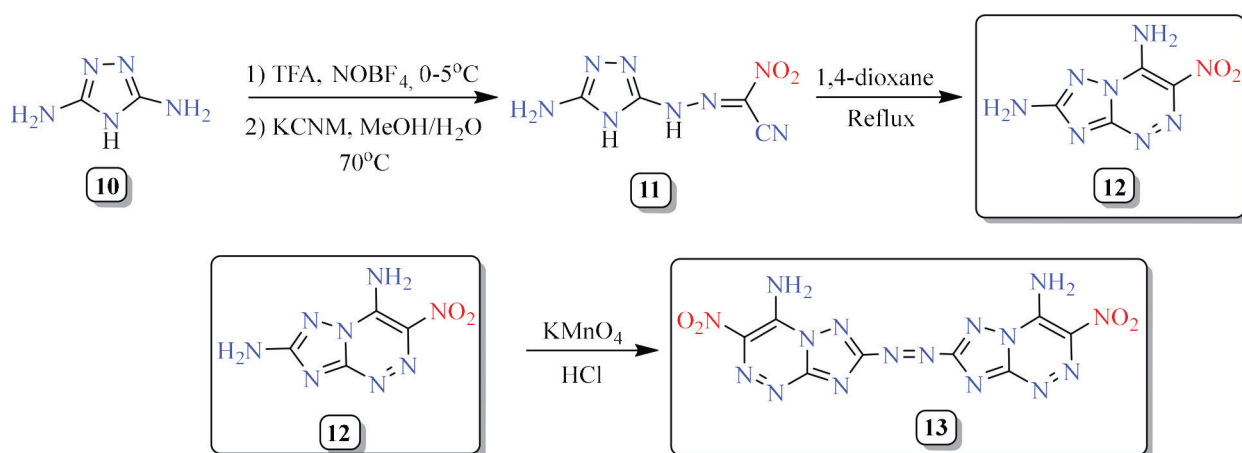


Рис. 3.

действий, приводящих к плотной кристаллической упаковке молекул.

В ходе настоящей работы нами были выделены и охарактеризованы соединения **4**, **9** (рис. 1, 2). На данном этапе производится их физико-химический анализ и изучение детонационных параметров.

Диамино-1,2,4-триазол является распространенным исходным веществом для создания энергоемких структур (DNT, DPX-26). В нашем случае в цепочке реакций диазотирования, азо-

сочетания и циклизации нами было выделено и охарактеризовано вещество **12**, являющееся прекурсором к синтезу различных энергоемких структур, например, соединения **13**. Данный продукт был зарегистрирован в ходе реакции диазосочетания и в настоящее время проводится оптимизация методики его получения (рис. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20074-П).

НОВЫЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ РЯДА 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛА

И. Д. Дельцов

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

г. Москва, Ленинский проспект, 47, deltsovia@ioc.ac.ru

В последние годы разработка и синтез новых высокоэнергоемких материалов является одним из наиболее перспективных направлений исследований. В то же время, требования к энергетическим свойствам, детонационным характеристикам и чувствительности к различным механическим воздействиям новых энергоемких соединений все время повышаются. Одной из стратегий разработки новых нечувствительных энергоемких материалов является получение производных 1,2,5-оксадиазолов, содержащих другие гетероциклические фрагменты [1].

Энергоемкие соединения на основе 1,3,4-тиадиазолов могут обладать свойствами фотоиндуцируемого воспламенения [2], при этом известные соединения 1,3,4-тиадиазола с 1,2,5-оксадиазолами ограничены одной публикацией [3].

В настоящей работе впервые выполнен синтез новых 1,2,5-оксадиазолил-1,3,4-тиадиазолов, содержащих нитро- и азо-группы, а также исследованы свойства полученных соединений: энтальпия образования, плотность и детонационные параметры.

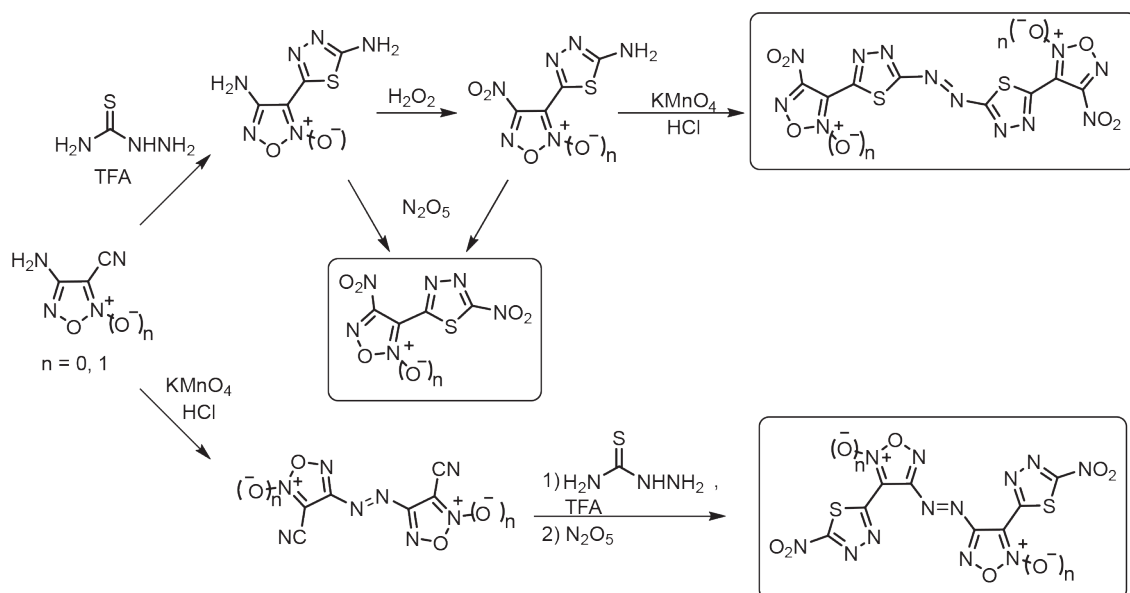


Схема 1.

Список литературы

1. Fershtat L., Makhova N. // *ChemPlusChem.*, 2020. – V. 85. – № 1. – P. 13–42.
2. Das J., Shem-Tov D., Zhang S., Gao C.-Z., Zhang L., Yao C., Flaxer E., Stierstorfer J., Wurzenberger M., Rahinov I., Gozin M. // *Chem. Eng. J.*, 2022. – V. 443. – P. 136246.
3. Tselinskii I., Mel'nikova S., Pirogov S., Sergievskii A. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1998. – V. 34. – № 10. – P. 1430–1431.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-2-ОНОВ И ИХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ С β - И γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

А. А. Дешевых, В. И. Павловский, А. В. Павловский, А. И. Хлебников
Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pavlovsky@tpu.ru

Производные 1,4-бензодиазепинов обладают анксиолитическими, снотворными, противосудорожными, анорексигенными, обезболивающими и другими фармакологическими свойствами [1]. При этом одним из основных показателей эффективности лекарственного средства является его биодоступность, которая напрямую связана с растворимостью основного действующего вещества.

Применение новых лекарственных средств часто затруднена из-за низкой биодоступности получаемых биологически активных веществ. В таких случаях требуется разработка специальных систем доставки на основе различных носителей [2].

Для целенаправленного получения комплексов с оптимальными термодинамическими характеристиками, хорошей растворимостью и высокой биологической активностью проведено молекулярное моделирование производных 1,4-бензодиазепина и их комплексов с циклодекстринами методами молекулярного докинга, квантово-химических расчетов и молекулярной динамики.

Нами осуществлен синтез веществ **3**, **4** по известным методикам [3, 4].

Для изучения особенностей биодоступности и фармакодинамики синтезированы супрамолекулярные комплексы феназепама (**3**) и фторбромазепама (**4**) с β - и γ -циклодекстринами, а также проведен синтез потенциальных метаболитов **7**, **8**.

Конденсацией соединений NBS в присутствии эквимольных количеств ацетата натрия получены соответствующие триацетоксипроизводные 1,4-бензодиазепина **5**, **6**. Гидразинолизом последних получены соответствующие 3-гидроксипроизводные **7**, **8** которые являются основными метаболитами исходных бензодиазепинов **3**, **4** [3, 4].

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского политехнического университета.

(Проект Приоритет-2030-НИП/ИЗ-009-0000-2023).

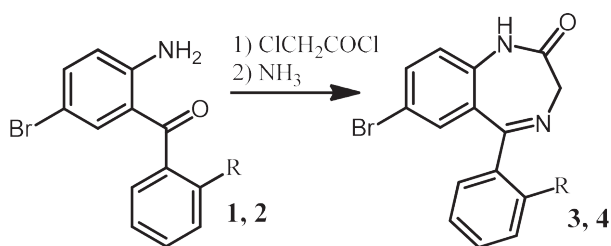


Схема 1.

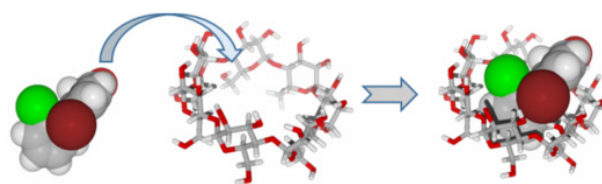


Схема 2.

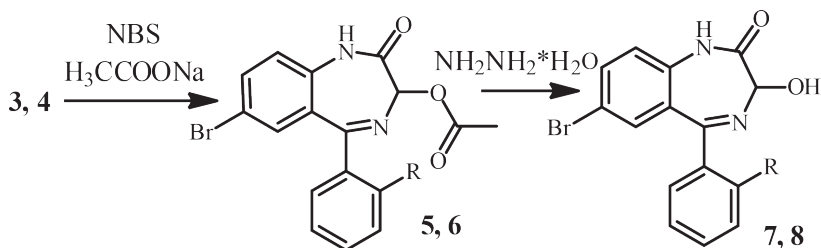


Схема 3.

Список литературы

1. Karaseva T. L.; Lihota E. B.; Krivenko Y. R.; Semibratyev S. A.; Pavlovsky V. I. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2017. – 51. – 258–261.
2. Arakelyan M. A., Bobritskaya L. A. // *Pharmaceutical Chemistry and Pharmacology*, 2013. – 22. – 218–222.
3. Zherdev V. P., Caccia S., Garattini S., Ekonomov A. L. // *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokin.*, 1982. – 7. – 191–196.
4. Sternbach L. H., Fryer R. I., Metlesics W., Sach G., Stempel A. // *J. Org. Chem.*, 1962. – 27. – 3781.

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ НЕНАНЕСЁННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОВТОРНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,4-ДИХЛОРБЕНЗОЛА

Э. Г. Джабаров, Н. Н. Петрухина

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Н. Н. Петрухина

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
dzhabarov@ips.ac.ru

Жидкие продукты переработки поливинилхлорида отличаются высоким содержанием хлора (1–20 масс. %). Поэтому необходимо разрабатывать экологически безопасные и экономически эффективные технологии переработки этих продуктов. Каталитическое гидродехлорирование является эффективным методом удаления токсичных хлорорганических соединений из жидкого продукта переработки поливинилхлорида [1, 2].

Переходные и благородные металлы (Ni, W, Mo, Rh, Ru, Pt, Pd) широко применяются в составе нанесённых катализаторов жидкофазного гидродехлорирования (ГДХ). Сульфидные катализаторы (NiMo/ γ -Al₂O₃ [2], NiMoW/ γ -Al₂O₃ [3], NiMo/C [2]) более устойчивы к дезактивации по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов. Однако быстрое разрушение носителя соединениями хлора задаёт тренд на исследование ненанесённых катализаторов.

Ранее нами был исследован процесс гидродехлорирования в присутствии промышленных нанесённых и ненанесённых сульфидных катализаторов [4]. Сульфидные катализаторы, как и палладиевые, могут терять активность вследствие зауглероживания, образования хлоридов металлов и разрушения активной фазы катализатора. Целью данной работы было исследование устойчивости ненанесённых сульфидных катализаторов, синтезированных *in situ*, при повторном использовании в процессе гидродехлорирования хлорсодержащих углеводородов, а также

сравнение их активности с промышленными аналогами.

Была исследована активность ненанесённого катализатора NiW(S) в пяти циклах реакции без промежуточного восстановления активности (табл. 1). Конверсия практически не меняется от цикла к циклу, селективность, по продуктам не содержащим хлор, во всех циклах составляет 100%, поэтому проведение регенерации катализатора не требуется. Сравнение активностей промышленного катализатора HBC-A и ненанесённого катализатора NiW(S) при повторном использовании, показало, что в присутствии катализатора HBC-A наблюдается постепенное снижение конверсии и селективности от цикла к циклу, в то время как ненанесённый катализатор не теряет активности. Снижение активности

Таблица 1. Изменение активности ненанесённого катализатора NiW(S) и катализатора HBC-A реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола

Цикл	NiW(S)		HBC-A	
	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
1	98	100	98	96
2	96	100	94	97
3	97	100	92	91
4	97	100	90	95
5	98	100	89	92

промышленного катализатора в пяти циклах обусловлено закоксованием и разрушением носителя вследствие его взаимодействия с HCl.

Условия: давление 6 МПа H₂, температура 340 °С, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, 7 ч, мольное соотношение W/1,4-дихлорбензол 1/80.

Список литературы

1. Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020. – V. 93. – P. 1271–1313. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>.
2. Murena F., Gioia F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl // *Appl. Catal. B: Environm.*, 2002. – V. 38. – P. 39–50. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00025-5).
3. Puello-Polo E., Diaz Y., Brito J. L. Effect of the structural modification by carbiding of alumina supported Anderson-type (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆] • 5H₂O on hydrodesulfurization, hydrodechlorination and selective oxidation // *Catal. Commun.*, 2017. – V. 99. – P. 89–93. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.05.025>.
4. Dzhabarov E. G., Petrukhina N. N. Hydrodechlorination of 1,4-Dichlorobenzene over Unsupported Sulfide Catalysts. *Pet. Chem.* 62, 1334–1342 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0965544122110032>.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМЕНОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Р. И. Джарлкасов, Т. А. Бирюкова, М. А. Сенкевич
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. В. Шинкарь

ФБГОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
Астрахань, ул. Татищева, 16, darthraygon@gmail.com

Соединения, содержащие хромоновый фрагмент, представляют важную группу гетероциклических соединений из-за возможности их применения в медицине. Данные вещества отличаются специфическими свойствами и высокой биологической активностью. Многие из них могут служить многообещающими метками для идентификации новых лигандов и биологических мишеней.

Хромоны представляют собой привилегированные каркасы для получения новых лекарственных препаратов. Большинство синтетических аналогов хромонов проявляют ангиопротекторное, противораковое анти-ВИЧ, противосудорожное, антигистаминное, противомикробное, и антиоксидантное действие [1, 2].

В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение электрохимических свойств производных хромонов методом циклической вольтамперометрии.

Впервые исследованы редокс-превращения соединений **I**, **II** в органическом растворителе (CH₃CN) на Pt-электродах.

Значения анодных потенциалов (E_{па}) соединений **I**, **II**, фиксируемые на ЦВА-кривых, равны: E_{па1}(**I**) = 1,60 В, E_{па2}(**I**) = 1,88 В; E_{па1}(**II**) = 1,65 В, E_{па2}(**II**) = 1,95 В, соответственно. Смещение пиков окисления 4-(6-оксо-6,7,8,9-тетрагидробензо[*h*]хромено[4,3-*b*]хромен-7-ил)бензойной кислоты в положительную область по сравнению с данными величинами для 7-(1-гидрокси-3,4-дигидронафтален-2-ил)-8,9-дигидробензо[*h*]хромено[4,3-*b*]хромен-6(7H)-она объясняется различием по природе заместителей в структуре исследуемых соединений.

Электрохимическое окисление соединений **I**, **II** протекает в две одноэлектронные (число переносимых электронов определяли по стандарту – ферроцену, процесс окисления которого является идеально обратимым) стадии, что соответ-

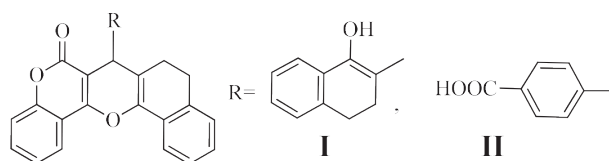


Схема 1.

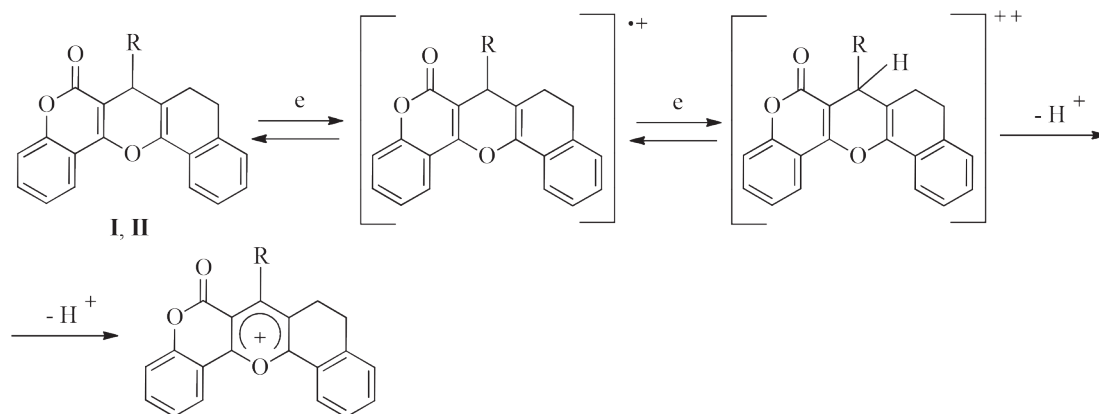


Схема 2.

ствуется механизму *EEC* (*E* – электрохимическая стадия; *C* – химическая стадия).

На первой стадии превращений образуется катион-радикал хроменона, который далее легко окисляется до дикатиона. Отрыв протона от дикатиона контролировали на ЦВА-кривых по пику восстановления H^+ при потенциале $E_{\text{пк}} = -0,2$ В. Таким образом, электрохимическое окисление замещенных хроменонов **I**, **II** в органическом растворителе на Pt происходит поэтапно за счет пиранового фрагмента. Окислительные превращения соединений **I**, **II** приводят к продуктам гетероароматизации пиранового цикла, пики восстановления которых наблюдали на ЦВА-кривых при потенциалах $E_{\text{пк}}(\text{I}) = -0,68$ В; $E_{\text{пк}}(\text{II}) = -0,62$ В.

Список литературы

1. Patil R. B., Sawant S. D., Thombare P. A. // *Int. J. PharmTech Res.*, 2012. – Vol. 4. – № 1. – P. 375–381.
2. Sharma S. K., Kumar S., Chand K., Kathuria A., Gupta A. // *Cur. Med. Chem.*, 2011. – Vol. 18. – № 25. – P. 3825–3852.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА

В. С. Дубровский, Д. С. Головки

Научный руководитель – к.х.н., доцент И. А. Козловский

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, dubrovskiy456@mail.ru

Введение

Многотоннажность производства биоэтанола из растительного сырья позволяет рассматривать это соединение в качестве исходного соединения для ряда химико-технологических процессов. Одним из таких процессов является одностадийное получение этилацетата. В промышленности этилацетат синтезируют

Результаты компьютерного прогнозирования (программы PASS) с определенной вероятностью подтвердили биологическую активность изученных соединений. Вещество **I** возможно использовать для лечения гинекологических заболеваний (64,9 %) и в качестве противоопухолевого (76,8 %), спазмолитического (51,6 %) и мочегонного (50,8 %) препаратов. Соединение **II** проявляет спазмолитическое (55,2 %), противоопухолевое (50,9 %) и противовирусное (42,7 %) действие.

Работа выполнена в рамках НИОКТР № госрегистрации 123031400121-0 по тематике госзадания, утвержденного ФАР.

этерификацией этанолом уксусной кислоты в присутствии кислотных катализаторов. Преимуществами процесса одностадийного синтеза из этанола являются отсутствие необходимости использования коррозионностойкого оборудования и использование только одного вещества в качестве сырья, при этом вследствие применения биоэтанола, возобновляемого ресурса, этот

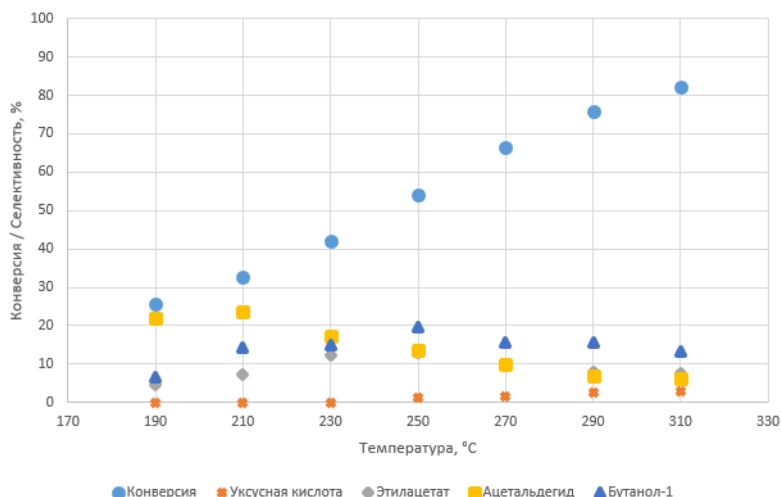


Рис. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов при разных температурах

T, °C	Конверсия, %	Селективность, %			
		Уксусная кислота	Этилацетат	Ацетальдегид	Бутанол
190	25,7	0	4,7	22,0	6,6
210	32,6	0	7,2	23,6	14,3
230	41,9	0	12,2	17,4	14,9
250	54,1	1,4	12,9	13,7	19,6
270	66,6	1,7	10,0	9,8	15,8
290	75,9	2,5	7,8	7,1	15,6
310	82,1	3,0	7,5	6,2	13,4

процесс может быть отнесен к сфере «зеленой химии». Проводят данный процесс в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора, как правило, содержащего медь или оксид меди [1]. В данной работе проводилось исследование влияния температуры проведения процесса конверсии этанола при использовании промышленного катализатора НТК-4.

Экспериментальная часть

Исследования конверсии этанола проводили в вертикальном трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре 190–310 °C, времени контакта 5 с и атмосферном давлении. Перед началом эксперимента через слой катализатора пропускали поток водорода (5 л/мин) в течение 2,5 ч при 300 °C с целью перевести оксид меди, присутствующий в составе катализатора в активную металлическую форму.

Подача этанола в реактор осуществляется с помощью шприцевого насоса. При попадании этанола в верхнюю часть реактора он испаряется в зоне предварительного нагрева, запол-

ненной инертным материалом, и смешивается с потоком газа-носителя. Газообразные продукты реакции конденсируются и анализируются методом газо-жидкостной хроматографии.

Оценку влияния температуры проведения процесса на его показатели проводили по степени конверсии этанола и селективности образования продуктов реакции (таблица 1).

Видно, что селективность по ацетальдегиду падает с увеличением температуры на всем диапазоне исследований, тогда как селективность по остальным продуктам проходит через максимум при температуре около 250 °C. Это объясняется тем, что энергия активации реакции образования ацетальдегида ниже, чем реакций образования более тяжелых продуктов. Селективность по уксусной кислоте, наоборот, растет, что связано с увеличивающейся долей реакции гидролиза этилацетата.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д. И. Менделеева «Приоритет-2030».

Список литературы

1. Freitas I. C., Domyanova S., Oliveira D. C., Marques C. M. P., Bueno J. M. C. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014. – 381. – 26–37.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ И ИОНОВ РЗМ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Е. Р. Дудко^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А. С. Потапов

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
Новосибирск, 630090, проспект Академика Лаврентьева, 3²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, dudko_er@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс соединений, которые составлены из ионов или кластеров металлов, соединенных органическими молекулами (линкерами) в полимерную структуру. Одна из ключевых особенностей МОКП – потенциальное наличие полостей и/или каналов, которая и определяет их основные сферы применения – сорбция и хранение газов. Кроме того, они могут обладать магнитными, каталитическими, оптическими, сенсорными и другими свойствами. В последнее время все больше исследований посвящается получению люминесцентных МОКП, способных к детектированию различных веществ, что позволяет использовать их в качестве сенсоров на токсичные молекулы или ионы в различных средах [1]. Преимуществом

использования МОКП является высокая селективность, возможность проведения экспресс-тестов и возможность регенерации образца.

В нашей группе уже были получены лиганды на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Такие соединения обладают собственной яркой люминесценцией, что позволяет получать МОКП с люминесцентными свойствами [2]. В данной работе обсуждается получение 4,7-ди(4-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензохалькогенадиазолов (4,7-bXdbpc, X = S, O). При их взаимодействии с солями лантаноидов были получены и структурно охарактеризованы две новые серии МОКП $[\text{Ln}_2(4,7\text{-bodbpc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{Ln}_2(4,7\text{-btdbpc})_2(4,7\text{-btdbpcH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (рис. 1). Интересно, что, несмотря на схожие условия реакций получения (лиганды различаются

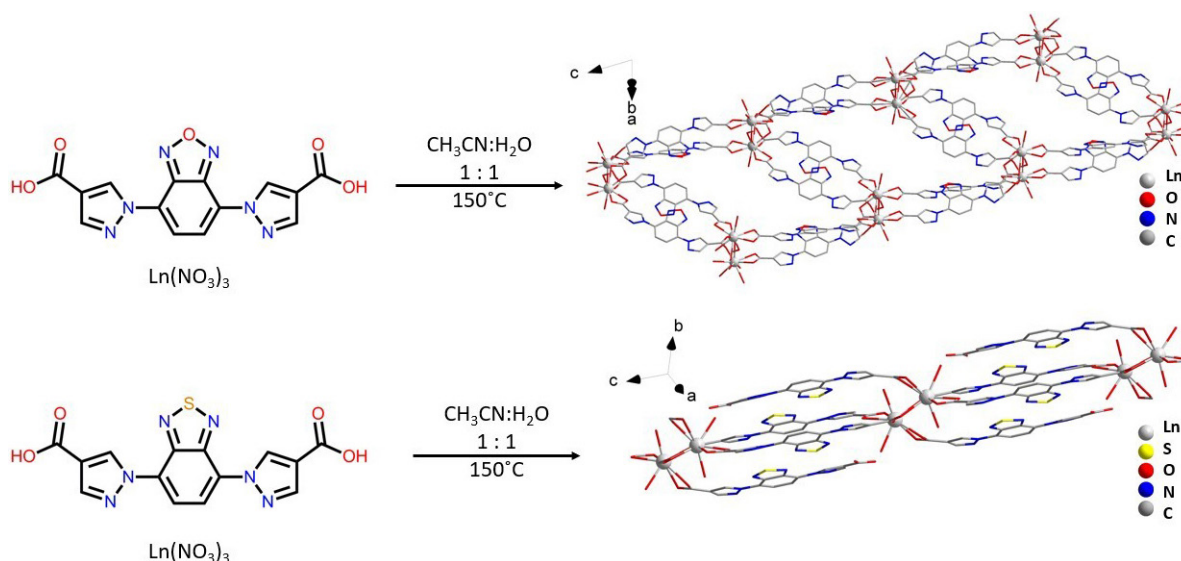


Рис. 1. Синтез и структура $[\text{Ln}_2(4,7\text{-bodbpc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{Ln}_2(4,7\text{-btbpc})_2(4,7\text{-btbpcH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

лишь одним атомом), образуются разные МОКП (2D-слои, если $X = O$ и 1D-цепочки, $X = S$). Мы предполагаем, что введение серы вместо кислорода усиливает нековалентные взаимодействия халькоген-азот, что и приводит к изменению структуры. Полученные соединения демонстрируют ярко выраженные люминесцентные свойства, квантовый выход люминесценции для $[Gd_2(4,7-bodpnc)_3(H_2O)_3]$ достигает 25 %. Были исследованы различные фотофизические свой-

ства, изучен люминесцентный отклик на различные аналиты: растворы антибиотиков, аминов, неорганические анионы, катионы металлов. Полученные результаты позволяют считать данные соединения перспективными в качестве сенсоров.

Проект выполнен при совместной поддержке Российского Научного Фонда и Национального фонда естественных наук Китая – грант № 23-43-00017.

Список литературы

1. Pal T. K. // *Mater. Chem. Front.*, 2022. – 7. – P. 405–441.
2. Pavlov D. I., Sukhikh T. S., Ryadun A. A., Matveevskaya V. V., Kovalenko K. A., Benassi E., Fedin V. P., Potapov A. S. // *J. Mater. Chem. C.*, 2022. – 10. – P. 5567–5575.

МОДИФИКАЦИЯ БЕТУЛИНА 4-АЦЕТАМИДО-2-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

К. А. Егоров

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kae10@tpu.ru

Пентациклический тритерпеноид – луп-20(29)-ен-3 β ,28-диол, или бетулин (**1**) – самый известный представитель природных соединений лупанового ряда. Основным источником бетулина является верхний слой коры березы, где его содержание может достигать 45 % [1]. Бетулин привлекает внимание исследователей широким спектром биологической активности, но, поскольку, выраженность эффектов часто не достаточна, для решения этой проблемы используют распространенный прием химической модификации его структуры. Одно из классических направлений модификации бетулина – О-ацилирование путем его реакции с карбоновыми кислотами [2–6], в результате к настоящему времени синтезированы соединения с гепатопротекторными, анти-ВИЧ и противоопухолевыми свойствами. Не смотря на большой ряд вовлеченных в реакцию этерификации карбоновых кислот с бетулином, в литературе не было найдено примеров использования аминокислот для подобных превращений. Поэтому целью нашей работы является синтез новых сложных эфиров бетулина с использованием биологически активных аминокислот или их производных, поскольку такая модификация может сопровождаться получением

новых высокоперспективных для фармацевтической отрасли соединений.

Первоначально в качестве представителя аминокислоты была выбрана п-аминосалициловая кислота (ПАСК), в форме Na-соли, как известно, являющаяся туберкулостатическим средством. При исследовании реакции бетулина с ПАСК было обнаружено, что образования целевых продуктов ацилирования не происходило. Предположительно, это связано с наличием высокоактивных амино- и гидроксигрупп в структуре выбранного реагента. Поэтому для дальнейших экспериментов в качестве ацилирующего агента стало целесообразно использовать диацетильное производное ПАСК – 4-ацетамидо-2-ацетоксибензойную кислоту (**2**), у которой реакционноспособные группы «защитены» ацетильными заместителями.

В ходе нашей работы было установлено, что реакция бетулина (**1**) с 3-кратным избытком 4-ацетамидо-2-ацетоксибензойной кислоты (**2**) в условиях сплавления при температуре ~250 °C в течение 5 минут завершается образованием смеси соответствующих моно- и дизамещенных сложных эфиров бетулина с преимущественным содержанием 28-монопроизводного (**3**).

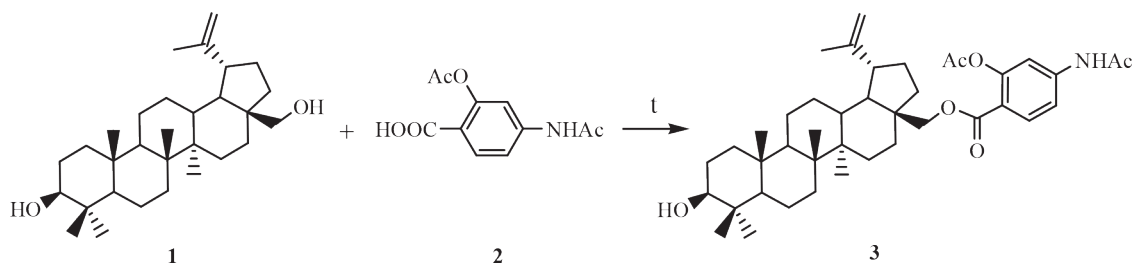


Схема 1. Реакция бетулина (1) с 4-ацетамидо-2-ацетоксибензойной кислотой (2)

Структура впервые синтезированного вещества (3) доказана с привлечением физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии. Литературные данные о свойствах соединения (3) не найдены.

Таким образом, нами впервые проведена реакция О-ацилирования бетулина (1) с исполь-

зованием 4-ацетамидо-2-ацетоксибензойной кислоты (2), в результате синтезирован новый сложный эфир – 28-(4'-ацетамидо-2'-ацетоксибензоат) бетулина (3), являющийся потенциальным носителем биологической активности.

Список литературы

1. Сафина А. В., Сайфутдинов Д. М., Хайрутдинова А. Р., Валеев К. В. // *Деревообрабатывающая промышленность*, 2017. – № 4. – С. 11–17.
2. Салахутдинов Н. Ф., Лаев С. С. *Препаративная химия терпеноидов: в 5 ч. Ч. 3.* – Новосибирск: Академиздат, 2016. – 363 с.
3. Казакова О. Б., Смирнова И. Е., Медведева Н. И. [и др.] // *Биоорганическая химия*, 2019. – Т. 45. – № 6. – С. 664–672.
4. Липеева А. В., Долгих М. П., Толстикова Т. Г., Шульц Э. Э. // *Биоорганическая химия*, 2020. – Т. 46. – № 2. – С. 115–123.
5. Kashiwada Y., Chiyo J., Ikeshiro Y., Nagao T., Okabe H., Cosentino L. M., Fowke K., Lee K. H. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2001. – Vol. 11. – № 2. – P. 183–185.
6. Воробьева О. А., Малыгина Д. С., Грубова Е. В., Мельникова Н. Б. // *Химия растительного сырья*, 2019. – № 4. – С. 407–430.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИРИДИН-2-ИЛ СУЛЬФОНАТОВ В РЕАКЦИЯХ N- И О-ЗАМЕЩЕНИЯ

К. Д. Ерин, А. Н. Санжиев, Е. А. Краснокутская

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н. М. Кижнера Е. А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, kde2@tpu.ru

N-замещенные 2-пиридоны и их близкие аналоги являются важными компонентами как в натуральных продуктах, так и во многих активных фармацевтических препаратах [1, 2]. О-замещенные 2-пиридоны также являются фрагментами биологически значимых молекул [3], лекарственных средств [4] и продуктов естественного происхождения [5].

В работе [6], представленной нашей научной группой, впервые была показана способность пиридин-2-ил камфорасульфонов к образованию N- и О-алкилированных 2-пиридонов как в условиях основного алкоголиза, так и при

взаимодействии с изопропилбромидом в присутствии K_2CO_3 .

Целью нашей работы является оптимизация метода получения N- и О-замещенных 2-пиридонов из пиридилил сульфонов с расширением ряда алкилирующих и арилирующих агентов, а также изучение реакционной способности субстратов в зависимости от природы сульфонатной группы.

Использование Cs_2CO_3 вместо K_2CO_3 в опыте с *i*-PrBr сократило время реакции в 3 раза (с 6 до 2 часов) и способствовало увеличению выхода продукта **2a** на 11 %, что делает использование карбоната цезия более предпочтительным

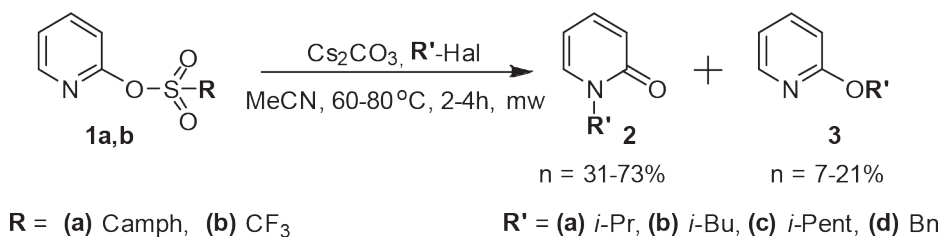


Схема 1.

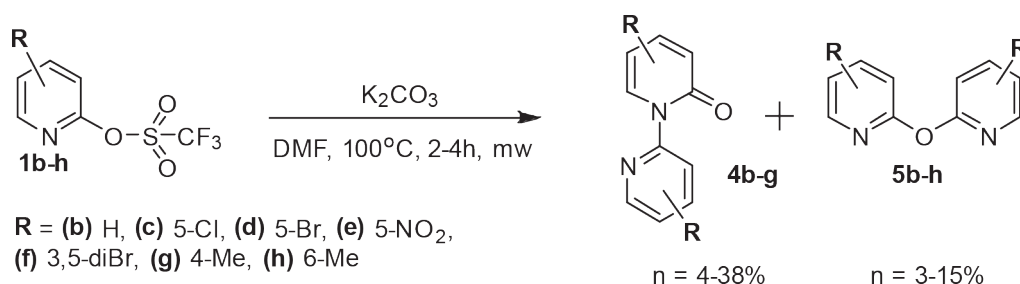


Схема 2.

(схема 1). Использование данного основания также позволило получить продукты **2a** и **3a** из пиридинил-2-трифлата **1b**, тогда как с K_2CO_3 конверсии субстрата не наблюдалось вовсе.

На момент написания работы, самый высокий выход замещенных продуктов был зафиксирован в случае превращения субстрата **1a** в продукты **2d** и **3d**, где он составил 73 и 21 % соответственно.

Помимо этого, пиридин-2-ил трифлаты **1b-h** при повышенной до 100 °C температуре в присутствии основания в ДМФА реагируют сами с собой с образованием N- и O-гетероариллированных продуктов **4b-g** и **5b-f, h** соответственно (схема 2). Пиридин-2-ил камфорасульфونات в

данных условиях термически разрушаются, что делает их неподходящими субстратами.

Примечательно, что в случае с 6-метилпиридин-2-ил трифторметансульфонатом (**1h**) мы имеем только один продукт реакции **5h**, тогда как в остальных случаях получается смесь продуктов **4** и **5**, что говорит о влиянии стерического фактора на замещение по атому азота.

На данный момент продолжается работа по оптимизации условий реакции – повышение выхода и селективности. Также ведется подбор условий, который позволит использовать пиридин-2-ил камфорасульфونات в реакции гетероариллирования.

Список литературы

1. Rouden J., Lasne M. C. et al. // *J. Chem. Rev.*, 2014. – V. 114. – № 1. – P. 712–778.
2. Adibatti N. A., Thirugnanasambantham P. et al. // *Phytochemistry*, 1991. – V. 30. – № 7. – P. 2449–2450.
3. Carlson A. S., Cui H. et al. // *ACS Med. Chem. Lett.*, 2019. – V. 10. – № 9. – P. 1296–1301.
4. Duan H., Ning M. et al. // *J. Med. Chem.*, 2012. – V. 55. – № 23. – P. 10475–10489.
5. Gray D., Gallagher T. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006. – V. 45. – № 15. – P. 2419–2423.
6. Sanzhiev A. N., Krasnokutskaya E. A., Erin, K. D. et al. // *Russ J Org Chem.*, 2021. – V. 57. – № 26. – P. 922–929.

ПРИМЕНЕНИЕ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К. С. Ерохин, Е. Г. Гордеев

Научный руководитель – д.х.н., академик РАН, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, erokhin@ioc.ac.ru

Фото- и фоторедокс-катализ являются важнейшими направлениями органической химии [1, 2]. В ряде случаев они позволяют осуществлять реакции при комнатной температуре, традиционно протекающие при нагревании. Проведение химических превращений под действием света отвечает принципам «зеленой» химии.

Несмотря на огромный потенциал и востребованность фотокатализа, техническое оснащение лабораторных экспериментов находится на начальном уровне. По этой причине эксперименты зачастую плохо воспроизводимы. Особенно важной проблемой является стабилизация температуры: радикалы, образующиеся под действием света, чрезвычайно чувствительны к изменению температуры. Таким образом, тщательно контролируемое проведение фотокаталитических процессов при переменной температуре оказывается невозможным. Выходом из данной ситуации является изготовление индивидуального (персонализированного) оборудования с помощью технологий аддитивного производства.

В последнее время активно развиваются методы аддитивного производства (3D-печати). Они находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в химии [3, 4]. Это связано с усовершенствованием и удешевлением электронных компонентов 3D-принтеров и высокой эффективностью программного обеспечения, как для создания исходных трехмерных моделей будущих изделий, так и средств подготовки этих изделий к процедуре производства. 3D-печать дает возможность быстрого прототипирования и создания изделий со сложным внутренним строением, изготовление которых классическими методами производства было бы трудозатратным или невозможным.

В настоящей работе разработан фотореактор с возможностью стабилизации температуры

[4]. Реактор был изготовлен из нержавеющей стали посредством 3D-печати методом селективного лазерного спекания. Он имеет форму параллелепипеда, в центре которого расположена цилиндрическая полость с полусферическим дном для установки стандартной пробирки, в которой осуществляется реакция. Для освещения реакционной массы светом, источником которого служит светодиод, нижняя часть реактора снабжена патрубком, канал которого пересекается с главным каналом реактора. На первом этапе были проведены испытания режима термостабилизации. Для этого регистрировали изменения температуры растворителей в пробирках, помещенных в фотореакторы, в течение 2 часов при нагревании до 50 °С и 90 °С. В первом случае стандартное отклонение не превышало 0,5°, во втором случае – 0,7°.

Впоследствии разработанный фотореактор был опробован в реакции фоторедокс-каталитического арилирования фурана при различных температурах [5]. Было показано, что повышение температуры реакции приводит к уменьшению эффекта фоторедокс-катализа, в то время как наибольшая разница выхода целевого продукта в реакции с включенным и выключенным светодиодом наблюдалась при наименьшей температуре (10 °С).

Таким образом, разработан фотореактор с возможностью контроля температуры, который делает возможным термостабилизацию реакционной смеси (в случае интенсивного нагрева от источника освещения), а также проведение фотокаталитических реакций в комбинации с нагреванием, что открывает новые синтетические пути.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ 5199.2022.1.3.

Список литературы

1. Gladkov A. A., Chernov G. N., Levin V. V., Kokorekin V. A., Dilman A. D. // *Org. Lett.*, 2021. – V. 23. – № 24. – P. 9645–9648.
2. Krylov I. B., Lopat'eva E. R., Subbotina I. R., Nikishin G. I., Yu B., Terent'ev A. O. // *Chinese J. Catal.*, 2021. – V. 42. – № 10. – P. 1700–1711.
3. Гордеев Е. Г., Анаников В. П. // *Успехи химии*, 2020. – Т. 89. – № 12. – С. 1507–1561.
4. Gordeev E. G., Erokhin K. S., Kobelev A. D., Burykina J. V., Novikov P. V., Ananikov V. P. // *Sci. Rep.*, 2022. – V. 12. – P. 3780.
5. Hari D. P., Schroll P., König B. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012. – V. 134. – № 6. – P. 2958–2961.

РАЗРАБОТКА ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ИОДАНТИПИРИНА

К. Д. Жук, В. Ю. Куксёнок

Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель В. Ю. Куксёнок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zhuk01@tpu.ru

Иодантипирин или 4-йод-1,5-диметил-2-фенил-пиразол-3-1, является йодированной формой антипирина, который принадлежит к классу нестероидных противовоспалительных препаратов. Лекарственное средство обладает противовирусной активностью в отношении чувствительных к интерферону вирусов: вируса клещевого энцефалита, хантавирусов, вируса венесуэльского конского энцефаломиеелита, вируса гриппа А, вируса герпеса и некоторых других. Иодантипирин является первым в мире химиопрепаратом, который используется для профилактики клещевого энцефалита [1].

Существенным недостатком иодантипирина является его низкая биодоступность из-за недостаточной растворимости в водных растворах. Поэтому исследования в области увеличения водорастворимости иодантипирина являются актуальной проблемой, решение которой может способствовать созданию инъекционной формы препарата.

Для улучшения растворимости и биодоступности лекарственного средства используются различные методы, такие как создание твердых дисперсий, самоэмульгирующихся систем доставки, сокристаллов, солеобразование и комплексообразование, жидкостный метод, гидротропный метод, сонокристаллизация, сферическая агломерация и др [2]. Одним из наиболее распространённых методов является комплексообразование. Так, известен способ, основанный на образовании комплексов включения лекарственного вещества с водорастворимыми олигомерами, в качестве которых используют циклодекстрины. Циклодекстрины, группа олигосахаридов, образованных звеньями глюкозы, связанными вместе в кольцо, имеющие внутреннюю гидрофобную и внешнюю гидрофильную поверхность. Использование молекулярных комплексов включения не только повышает биодоступность, но и защищает действующее вещество.

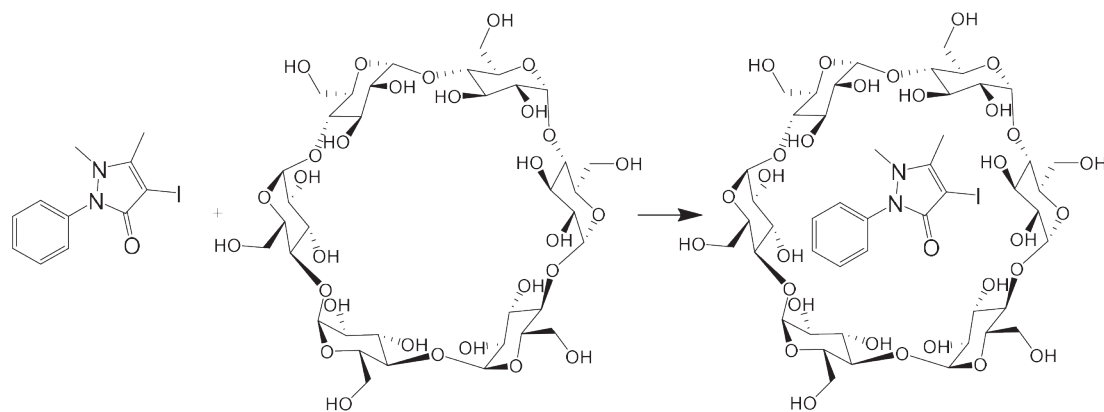


Схема 1.

ство от окисления, рацемизации и увеличивает срок хранения [3].

Нами была изучена возможность образования комплекса включения иодантипирина с α -циклодекстрином (схема 1), имеющим хорошую растворимость в воде. Для получения комплекса включения были исследованы различные подходы: метод механического перетирания, растворение в водных и водноорганических средах. Было установлено, что наиболее оптимальным методом комплексообразования является соразстворение компонентов в водноорганических растворах.

Контроль за ходом процесса осуществлялся с использованием физико-химических методов

анализа: ТСХ, ВЭЖХ, УФ- и ИК-спектроскопия. Были установлены существенные отличия комплекса от исходного иодантипирина при проведении ТСХ анализа, УФ- и ИК-спектроскопии. Данные методы могут быть использованы для идентификации полученного продукта.

Таким образом, был разработан способ получения комплекса включения иодантипирина с α -циклодекстрином, изучены некоторые свойства комплекса и доказана возможность повышения растворимости препарата данным методом. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку методики количественного определения растворимости комплекса включения иодантипирина в водных средах.

Список литературы

1. Медицина в Кузбассе: Спецвыпуск № 5-2008: АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ КЛЕЩЕВЫХ НЕЙРОИНФЕКЦИЙ. Материалы межрегиональной научно/практической конференции с международным участием. – Кемерово: ИД «Медицина и Просвещение», 2008. – 190 с.
2. Kadam S. V., Shinkar D. M., Saudagar R. B. // *Int. J. Pharm. Bio. Sci.*, 2013. – V. 3. – P. 462–475.
3. Kurkov S. V., Loftsson T. // *International Journal of Pharmaceutics*, 2012. – V. 453. – P. 167–180.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ И ИОДЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

А. С. Загузин^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. С. А. Адонин^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, niic@niic.nsc.ru

²Южно-Уральский государственный университет
Челябинск, пр. Ленина, 76, info@susu.ru

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) интенсивно развивается с начала XXI века. Благодаря этому было получено множество новых, перспективных соединений. Они находят применение в таких областях как: сорбция, хранение и разделение газов, катализ, сенсорные устройства и др. Дальнейшее развитие химии МОКП подразумевает поиск новых «строительных блоков», которые определяют возможные области применения и физико-химические свойства получаемых соединений. Строение и состав линейных лигандов, связывающих отдельные ионы металла или

их кластеры, напрямую влияет на строение гипотетических пор и на селективность супрамолекулярного связывания субстратов внутри них. Ключевую роль в этих процессах чаще всего играет водородная связь. Тем не менее, можно предположить, что и иные типы нековалентных взаимодействий – галогенная, халькогенная, пниктогенная и иные связи – способны оказывать влияние на них. Это направление исследований МОКП является сравнительно новым, однако ряд уже опубликованных работ [1–2] демонстрирует перспективность данного подхода.

С этой точки зрения перспективными «строительными блоками» можно считать иодсодержащие ди- или, при более широком рассмотрении, поликарбоновые кислоты, в особенности, ароматические. Дикарбоновые кислоты являются классическими линкерами в химии МОКП, их использование позволяет получать стабильные, пористые каркасы, которые могут быть использованы в различных областях. Иод, как правило, образует самые сильные галогенные связи; при этом его присутствие в качестве заместителя в ароматической поликарбоновой кислоте скорее благоприятно с точки зрения проявления выраженной σ -дырки (в силу электроноакцепторных свойств карбоксильных групп). Известно, что галогенная связь может влиять не только на строение получаемых соединений, но и на их свойства (сорбционные, каталитические, люминесцентные, магнитные и др.)

В данной работе нам был синтезирован ряд МОКП на основе солей лантаноидов иодзамещенных дикарбоновых кислот – 2,5-дииодтерефталевой (2,5-I-bdc) и 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой (I_2 -bpdc) состава $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$ и $[La_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_2]$

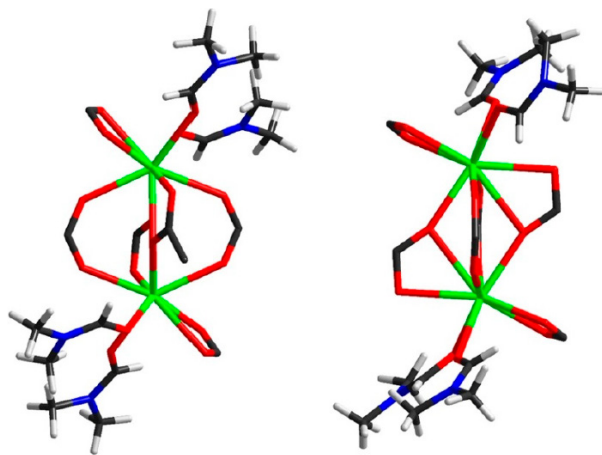


Рис. 1. Фрагменты полимерной структуры двух типов $[La_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$

(DMF = N,N-Диметилформамид, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Изучены их фотолюминесцентные свойства [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 21-73-20019).

Список литературы

1. Smith J. A., Singh-Wilmot M. A., Carter K. P., Cahill C. L., Ridenour J. A. // *Cryst Growth Des.*, 2019. – 19. – 305.
2. Zhang W., Nafady A., Shan C., Wojtas L., Chen Y. S., Cheng Q. // *Angewandte Chemie*, 2021. – 133. – 24514.
3. Zaguzin A. S.; Bondarenko M. A.; Abramov P. A.; Rakhmanova M. I.; Sokolov M. N.; Fedin V. P., Adonin S. A. // *Inorganics*, 2022. – 10. – 262.

СИНТЕЗ ОКСАЛАТНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ

П. В. Замотай, Д. Л. Аветян

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Степанова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, cobalt15923@gmail.com

С-алкилированные углеводы представляют значительный интерес для использования в качестве субстратов для создания новых фармацевтических препаратов. Некоторые из таких веществ уже применяются в клинической практике: дапаглифлозин используется для лечения диабета второго типа [1], линкомицин и клиндамицин применяется для лечения инфекций [2]. Однако получение подобных углеводов требует

привлечения многостадийных синтезов, что затрудняет проведение исследований.

Применение фотокаталитической функционализации с использованием оксалатных циклических диэфиров позволит осуществить синтез С-алкилированных углеводов в меньшее количество стадий и в сравнительно мягких условиях.

Для определения подходящих реакционных условий мы исследуем углеводы различных конформаций, в частности метил- β -D-галакто-

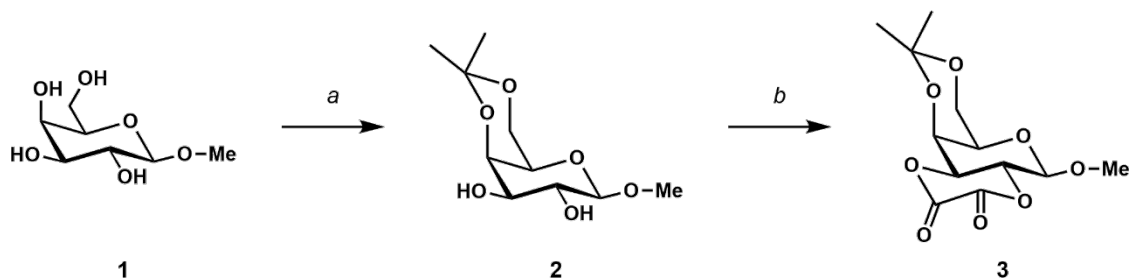


Рис. 1. Синтез метил-4,6-О-изопропилиден-2,3-О-оксалил-β-D-галактопиранозиды 3: *a* – 2,2-диметоксипропан, *p*-TsOH, (60 °C), 30 мин. *b* – H₂SO₄ конц, щавелевая кислота

пиранозид **1** (Рисунок 1). В этой работе наша задача – показать возможность этерификации и образования новых С–С связей на примере вицинальных диолов. Поэтому реакцией вещества **1** с 2,2-диметоксипропаном и *p*-толуолсульфоновой кислотой мы получаем галактозид **2**, который затем этерифицируем, например, диметил-овым эфиром щавелевой кислоты с получением циклического диэфира **3**.

После разработки подходящего метода синтеза оксалатных циклических эфиров к ним

будет применены фотокаталитические методы активации С–Н связей для синтеза производных оксана.

Полученные таким образом продукты планируется исследовать методами ЯМР-спектроскопии и другими физико-химическими методами для установления их точной структуры и чистоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ: грант № 21-73-10211.

Список литературы

1. Horibe K. et al. // *Diabetes Research and Clinical Practice*, 2022. – V. 186. – P. 3.
2. Spížek J. et al. // *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004. – V. 64. – P. 455.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЬЮГАТОВ ГАЛОДИФА С АМИНОКИСЛОТАМИ

С. О. Зленко, В. Ю. Куксёнок

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель В. Ю. Куксёнок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, soz3@tpu.ru

Галодиф (мета-хлор-бензгидрилмочевина) – нетоксичный препарат, который используется в лечении и профилактике эпилепсии, а также способствует снятию абстинентного синдрома. Исследования клинической эффективности препарата у людей с алкогольной зависимостью показывают антиконвульсивный, анальгезирующий, седативный эффекты, снижение выраженности «синдрома отмены» и патологического влечения к алкоголю, а также антиоксидантное, дегидратирующее, ноотропное и антигипоксическое дополнительные свойства галодифа [1].

Проблема использования галодифа в качестве лекарственного препарата состоит в том, что он обладает малой растворимостью в воде, и поэтому лекарственная форма этого препарата на данный момент – это таблетки. Известно, что

большей биодоступностью обладают препараты в форме инъекций, поэтому перспективной областью исследований является создание более растворимых в воде форм этого препарата.

Потенциальным методом получения растворимых в воде препаратов на основе галодифа является его химическая модификация [2]. Преимущество такого подхода состоит в уменьшении терапевтической дозы препарата, а также в более направленной доставке действующего вещества к мишени. Производные галодифа также могут обладать большей биологической активностью в сравнении с галодифом, следовательно, за их получением должны последовать исследования их фармакологических свойств. Существует вероятность того, что ферментные системы организма человека могут расщеплять связи, по ко-

торым осуществляется модификация, и в таком случае производные галодифа могут выступать в качестве пролекарств.

Потенциальными модификаторами структуры галодифа могут выступать природные L-аминокислоты. L-Аминокислоты – оптически активные вещества, которые сами по себе обладают биологической активностью и не являются токсичными для организма человека. Так, L-триптофан, как и галодиф, используется для снятия абстинентного синдрома и в лечении алкогольной зависимости, а также для лечения барбитуратной и опиатной зависимости. Глутаминовая кислота является антиконвульсантом и также может потенциально усилить биологическую активность галодифа. Глицин – важный нейромедиатор тормозного действия, также уменьшающий токсическое действие этилового спирта. Аминокислоты способны образовывать водорастворимые соли.

В качестве метода модификации структуры галодифа было выбрано его N-ацилирование галогенангидридами аминокислот [3], поскольку

N-ацилирование является одним из распространённых способов преобразования молекул и используется для получения лекарственных препаратов и функциональных молекул.

Для получения производных галодифа с аминокислотами была проведена реакция защиты аминогруппы в аминокислотах с ди-трет-бутилдикарбонатом. Затем полученные ВОС-аминокислоты обрабатывали тионилхлоридом с получением соответствующих хлорангидридов, которые использовались в качестве ацилирующих агентов. N-ацилирование галодифа проводилось хлорангидридом ВОС-защищённой аминокислоты *in situ*. После этого проводилось снятие ВОС-защиты. Структура полученных конъюгатов галодифа с аминокислотами была доказана методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии.

В дальнейшем планируется исследование растворимости полученных производных галодифа в воде и в физиологических растворах, а также в лидокаине и новокаине, использующихся в качестве растворов для инъекций.

Список источников

1. Шушпанова Т. В. и др. Молекулярные мишени действия инновационного антиконвульсанта галодиф в терапии алкогольной зависимости // *Сибирский вестник психиатрии и наркологии*, 2018. – Т. 2. – № 99. – С. 120–126.
2. Блынская Е. В. и др. Способы улучшения растворимости труднорастворимых фармацевтических субстанций // *Фармация*, 2017. – Т. 66. – № 6. – С. 15–19.
3. Куксёнок В. Ю. Синтез производных мочевины, содержащих бензгидрильные и уреидные фармакофоры. Первый пример получения энантиомерно обогащённых форм препарата Галодиф: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук: спец. 02.00.03 / В. Ю. Куксёнок; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); науч. рук. В. Д. Филимонов. – Томск, 2016. – 178 с.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛОВ: РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ, ДИМЕРИЗАЦИИ И РАСШИРЕНИЯ ЦИКЛА

О. А. Иванова¹, В. В. Шорохов¹, А. Ю. Плодухин¹,
М. А. Бойченко¹, С. С. Жохов¹, И. В. Трушков²

¹МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет
iv@kinet.chem.msu.ru

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны представляют собой уникальный класс субстратов, которые являются полезными строительными блоками в синтезе широкого спектра карбо- и гетероциклических соединений [1–7]. Кроме

того, эти активированные малые циклы находят применение в направленном синтезе природных соединений и их синтетических биоактивных аналогов.

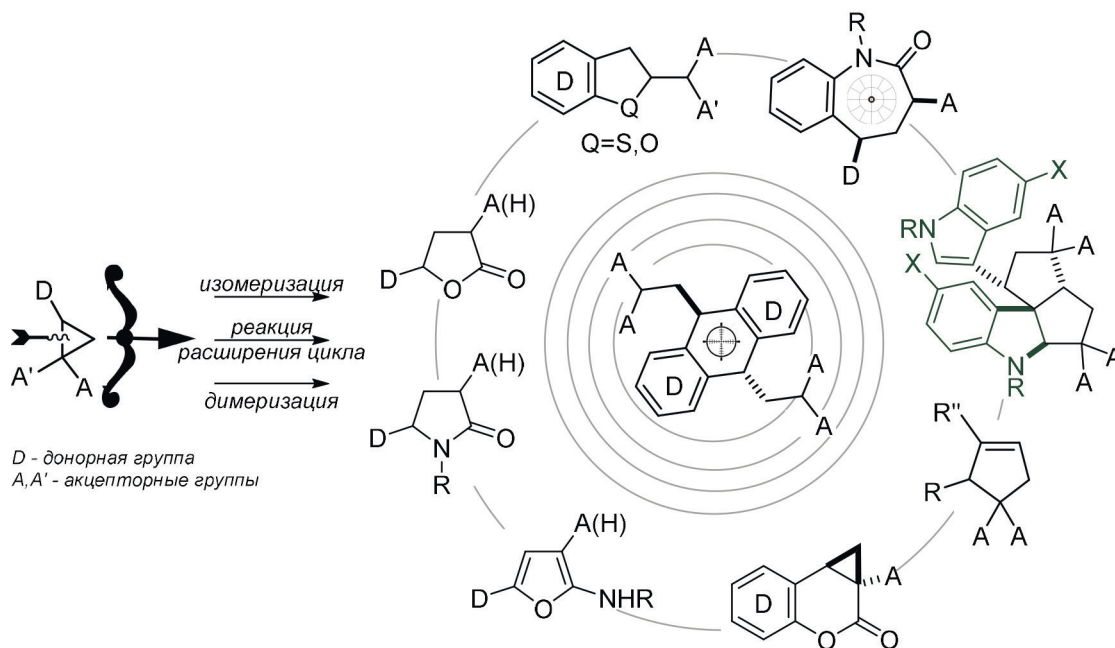


Рис. 1.

В структуру ДА циклопропанов входят трехчленный цикл, электронодонорная группа (алкокси-, amino-, (гет)арил-, алкенил- и др.) и одна или две электроноакцепторные группы (сложноэфирные, ацильные-, циано-, нитро-группы и т. д.), связанные с соседними атомами углерода малого цикла. При этом в состав донорного и/или акцепторного заместителя могут быть включены и *дополнительные функциональные группы*, способные при определённых условиях выступать в качестве новых реакционных центров. При активации кислотой Льюиса или Бренстеда происходит поляризация связи C(1)–C(2) или раскрытие трехчленного цикла, что может сопровождаться различными другими процессами – реакциями изомеризации, расширения цикла, процессами димеризации [3–7]. Эти превращения протекают в отсутствие других партнеров, в них оказываются задействованными одновременно нескольких реакционных центров в молекулах ДА циклопропана.

В результате исследования реакционной способности ДА циклопропанов в присутствии

различных кислот Льюиса на основе реакций изомеризации и расширения цикла были предложены методы синтеза целого ряда карбо- и гетероциклических соединений: производных циклопентенов, 2,3-дигидробензо[*b*]фуранов, 2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов, дигидроизобензо[*c*]фуранов, бенз[*b*]азепинов, циклопропа[*c*]кумаринов, γ -бутиролактонов, γ -пирролидонов, 4,5-дигидрофуранов, 2-аминодигидрофуранов, бензо[*b*]пирролизидинонов, бенз[*e*]индолизидинонов и других.

Реакции димеризации ДА циклопропанов, приводящие к значительному увеличению молекулярной сложности, были положены в основу методов синтеза разнообразных карбоциклов, от простых до сложных полициклических систем, в том числе различных биоактивных соединений. Хемо- и стереоселективность процесса контролируются условиями реакции, в первую очередь применяемой кислотой Льюиса, а также природой донорного заместителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-73-20095.

Список литературы

1. O. A. Ivanova, I. V. Trushkov, *Chem. Rec.*, 2019. – 19. – 2189.
2. A. A. Fadeev, A. S. Makarov, O. A. Ivanova, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov *Org. Chem. Front.*, 2022. – 9. – 737.
3. M. A. Boichenko, A. Yu. Plodukhin, V. V. Shorokhov, D. S. Lebedev, A. V. Filippova, S. S. Zhokhov, E. A. Tarasenko, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, O. A. Ivanova *Molecules*, 2022. – 27. – 8468.

4. Вартанова А. Е., Плодихин А. Ю., Бойченко М. А., Шорохов В. В., Жохов С. С., Трушков И. В., Иванова О. А. *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. – 2431.
5. A. E. Vartanova, A. Yu. Plodukhin, N. K. Ratmanova, I. A. Andreev, M. N. Anisimov, N. B. Gudimchuk, V. B. Rybakov, I. I. Levina, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov, I. V. Alabugin *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – 143. – 13952.
6. A. A. Fadeev, A. O. Chagarovskiy, A. S. Makarov, I. I. Levina, O. A. Ivanova, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov *Molecules*, 2020. – 25. – 5748.
7. A. O. Chagarovskiy, V. S. Vasin, V. V. Kuznetsov, O. A. Ivanova, V. B. Rybakov, A. N. Shumsky, N. N. Makhova, I. V. Trushkov *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018. – 57. – 10338.

СИНТЕЗ ХАЛКОНОВ С ФРАГМЕНТОМ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

К. В. Ильков, А. А. Гладких

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Кошелев

Российский государственный университет нефти и газа

(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина

119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, annstasiag@gmail.com

В свете растущей потребности в многофункциональных молекулах, которые могут применяться в различных сферах, ищутся новые пути их синтеза. Остается актуальной идея совмещения в одной молекуле гетероциклического и фенольного фрагментов для приобретения новой структурой комбинации антиокислительной активности фенола и присущих гетероциклам большому разнообразию свойств.

Одним из интересных путей синтеза гетероциклических соединений, содержащих фрагмент экранированного фенола, является использование в качестве стартового соединения соответствующих халконов. Эти соединения имеют значительный потенциал в качестве про-

межуточных продуктов в синтезе биологически активных соединений, а также для применения в других отраслях промышленности.

В данной работе на первой стадии был получен 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин взаимодействием пирокатехина с *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты [1]. Выход составил 91 %.

Далее на второй стадии был получен 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегид взаимодействием 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина с уротропином в уксусной кислоте с выходом 69 % [2].

Затем из 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида взаимодействием с метило-

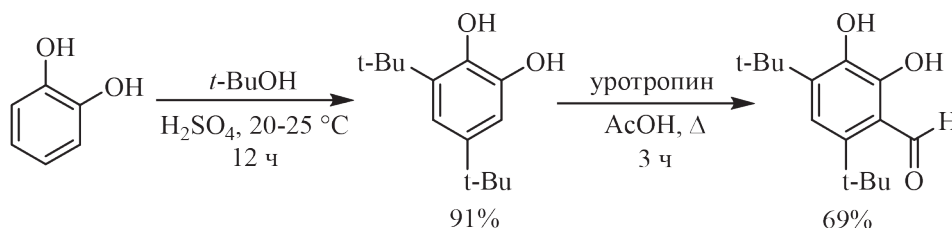


Схема 1.

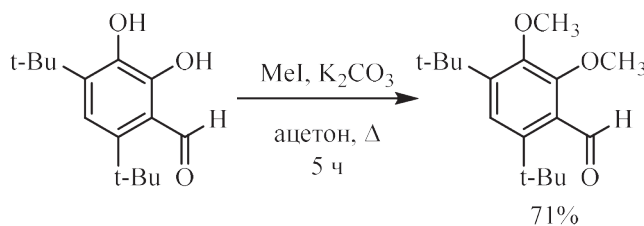


Схема 2.

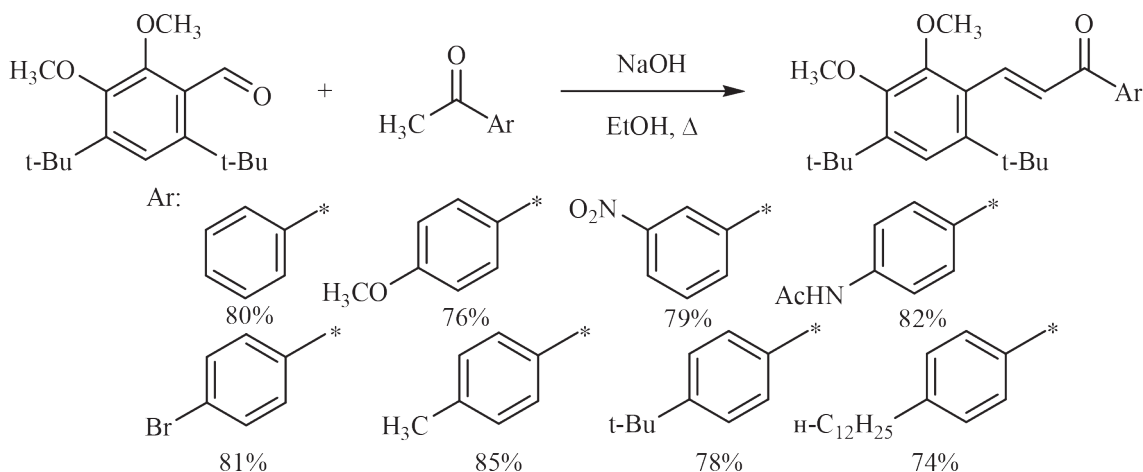


Схема 3.

дидом в ацетоне в присутствии карбоната калия был получен 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензальдегид, выход продукта составил 71 % [3].

При взаимодействии полученного 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензальдегида с различными ацетофенонами в этаноле в присутствии гидроксида натрия по известной методике были получены следующие соединения [4]. Выходы халконов, полученных из ацетофенона,

n-метоксиацетофенона, *m*-нитроацетофенона, *N*-(4-ацетилфенил)ацетамида, *n*-бромацетофенона, *n*-метилацетофенона, *n*-*трет*-бутилацетофенона и *n*-додецилацетофенона составили 76–85 % соответственно.

Все полученные соединения охарактеризованы методами ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Khmelevskaya E. A., Pelageev D. N. // *Tetrahedron Letters*, 2019. – V. 60. – № 15. – P. 1022–1024.
2. Arsenyev M. V. и др. // *Mendeleev Communications*, 2015. – V. 4. – № 25. – P. 312–314.
3. Zanatta S. D. и др. // *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2009. – V. 19. – № 2. – P. 459–461.
4. Al-Abdullah E. S. // *Molecules*, 2011. – V. 16. – № 4. – P. 3410–3419.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРЕНДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ В РЕАКЦИЯХ АЗОСОЧЕТАНИЯ

А. В. Истигечева, Е. А. Пахомов, А. Е. Мышова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avi38@tpu.ru

Введение

Азобензолы, так же известные как азокрасители, широко применяются в различных областях промышленности и обладают противогрибковыми, антибактериальными, противовоспалительными, противораковыми и антиоксидантными свойствами. Основным методом их получения являются реакции азосочетания диазониевых солей с фенолами и анилинами в щелочных средах. Получают же диазониевые соли

в кислотных условиях, поэтому традиционные методы синтеза азобензолов осуществляют в две стадии с образованием большого количества отходов. Представляет важность исследовать возможности осуществления реакций азосочетания в не щелочных средах.

Ранее на кафедре Биотехнологии и органической химии ТПУ получен новый тип диазониевых солей – арендиазоний сульфаты $\text{ArN}_2^+ \text{RSO}_3^-$ ($\text{RSO}_3^- = \text{TsO}^-$, TfO^-) (АДС), обладающие

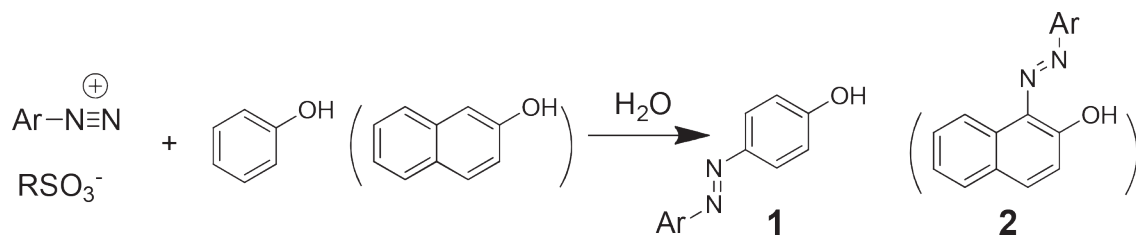


Схема 1.

Таблица 1. Условия и выходы продуктов азосочетания арендиазоний трифлатов $\text{ArN}_2^+ \text{TfO}^-$ с фенолом и 2-нафтолом (температура 60 °С, pH 5)

Ar	Фенол		β-нафтол	
	Время, мин	Выход, %	Время, мин	Выход, %
4-NO ₂ C ₆ H ₄ ^a	1	69	1	84
4-NO ₂ C ₆ H ₄ ^b	1	76	1	86
4-HOOC ₆ H ₄	90	58	1	84
Ph	—	—	1	81
4-BrC ₆ H ₄	—	—	1	87
4-MeOC ₆ H ₄	—	—	1	52

^a 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TfO⁻, ^b 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TsO⁻

рядом преимуществ перед традиционными солями диазония, в том числе хорошей растворимостью в воде и безопасностью [1–3].

Мы впервые исследовали влияние строения ряда АДС на реакционную способность в реакциях азосочетания с фенолом и 2-нафтолом.

В таблице 1 приведено время реакции и выходы образующихся продуктов азосочетания **1** и **2**.

Природа противоиона RSO_3^- , как оказалось, не влияет на скорость реакции. В то же время заместители в ароматическом ядре АДС оказывают сильное влияние на скорость – по мере возрастания электроноакцепторных свойств за-

местителей R реакции ускоряются, и выход соответствующих азобензолов увеличивается. В случае отсутствия сильной электроноакцепторной группы реакция протекает только в щелочных условиях (pH > 7).

Спектрофотометрически определено влияние pH на соотношение скоростей реакции азосочетания и конкурирующей реакции образования соответствующих фенолов ArOH из АДС.

Таким образом, впервые показано, что АДС являются перспективными реагентами получения азобензолов, а для АДС электроноакцепторного типа реакция азосочетания может протекать и не в щелочных условиях.

Список литературы

1. Filimonov V. D., Trusova M. E., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Ki-Wan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. *Organic Lett.*, 2008. – 10. – 3961.
2. Filimonov V. D., Krasnokutskaya E. A., Kassanova A. Zh., Fedorova V. A., Stankevich K. S., Naumov N. G., Bondarev A. A., Kataeva V. A. Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019. – 665.
3. Bondarev A. A., Naumov E. V., Kassanova A. Z., Stankevich K. S., Filimonov V. D. First study of the thermal and storage stability of arenediazonium triflates comparing to 4-Nitrobenzenediazonium tosylate and tetrafluoroborate by calorimetric methods. *Org. Proc. & Develop.*, 2019. – 23. – 2405.

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНЬЮГАТОВ БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. В. Каверин

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. В. Снегур

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, snegur@ineos.ac.ru

Растительные пентациклические тритерпеноиды – одни из самых распространенных биологически активных природных соединений. С каждым годом растет число исследований в этой области, поскольку эти соединения отвечают современным требованиям для использования в медицинской практике, а именно, они обладают низкой токсичностью и различными видами биологической активности. Бетулин, пентациклический диол с лупановым скелетом, и его производные, благодаря доступности исходного сырья (кора березы) и разнообразной биологической активности, привлекают наибольшее внимание среди тритерпеноидов для модификации с целью усиления имеющихся и придания новых полезных свойств [1, 2]. Поэтому исследование химических и биологических свойств тритерпеноидов – актуальная тема для исследования.

Главная причина ограниченного использования тритерпеноидов ряда лупана в фармакологии – их относительно невысокая биодоступность, малая растворимость в воде. Поэтому внимание современных исследователей направлено на модификации таких соединений с целью усиления имеющихся и придания им новых полезных свойств. Одним из современных подходов для модификации биомолекул является введение ферроценового фрагмента в структуру – ферроцен-модификация [3, 4]. При анализе литературы было замечено, что связывание структуры пентациклических тритерпенов с

триазольным циклом позволяет улучшить их фармакокинетические свойства. Соединения, содержащие триазольный цикл, обладают широким спектром биологической активности [5].

Перед нами стояла задача получить ранее неописанные ферроцен-содержащие конъюгаты бетулоновой кислоты посредством каталитической реакции Хьюисгена, ([3+2]-циклоприсоединение терминальных алкинов к азидам) [6]. В качестве органических азидов мы выбрали ферроценил(алкил)азиды **2**, а в качестве терминального алкина *N*-(3-оксо-луп-20(29)-ен-28-ол)пропаргиламин (**1**) (Схема 1).

Ферроценил(алкил)азиды **2a–d** получены из соответствующих альфа-(гидрокси)алкилферроценов при взаимодействии с избытком азид натрия в ледяной уксусной кислоте. *N*-(3-оксо-луп-20(29)-ен-28-ол)пропаргиламин (**1**) получен из хлорангидрида бетулоновой кислоты и пропаргиламина в безводном бензоле. Целевые конъюгаты синтезированы при взаимодействии *N*-(3-оксо-луп-20(29)-ен-28-ол)пропаргиламина с различными ферроценил(алкил)азидами в присутствии каталитических количеств CuCl и TMEDA в безводном бензоле.

В работе впервые получена и охарактеризована спектральными методами серия различных ферроцен-содержащих конъюгатов бетулоновой кислоты, исходя из *N*-(3-оксо-луп-20(29)-ен-28-ол)пропаргиламина (**1**) в качестве терминального алкина.

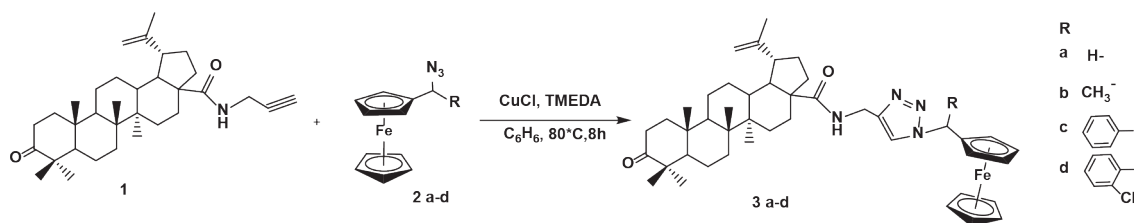


Схема 1. Синтез ферроцен-содержащих конъюгатов бетулоновой кислоты

Список литературы

1. Толстиков Г. А. Бетулин и его производные. *Химия и биологическая – активность // Химия в интересах устойчивого развития*, 2005. – № 13. – С. 1–30.
2. Kaverin M. V., Morozova P. A., Snegur L. V. *Betulin, betulonic acid, 3-aminobetulinic acid. Improved extraction and preparative syntheses of derivatives. Russian Chemical Bulletin*, 2022. – 71 (10). – 2236–2240.
3. Снегур Л. В., Сименел, А. А., Родионов, А. Н., Боев, В. И. Ферроцен-модификация органических соединений для медицинского применения // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2014. – № 1. – С. 26–36.
4. Snegur L. V. *Modern Trends in Bio-Organometallic Ferrocene Chemistry // Inorganics*, 2022. – Vol. 10. – № 12. – 226.
5. Khwaza V. et al. *Pentacyclic triterpenoids with nitrogen-containing heterocyclic moiety, privileged hybrids in anticancer drug discovery // Molecules*, 2021. – Vol. 26. – № 9. – P. 2401.
6. Rostovtsev V. V. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002. – Vol. 41. – P. 2596.

ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБОВ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ИБУПРОФЕН

Н. М. Калиниченко

Научный руководитель – к.п.н., доцент, заведующая кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение» М. В. Кравцова

ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, N1kitka.a@yandex.ru

На современных предприятиях высокое качество продукции является одним из главных факторов успеха, так как обеспечивает конкурентоспособность и экономический эффект. Лекарственный препарат Ибупрофен входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств и его производство как экономически целесообразно, так и имеет социальную значимость.

Известно, что Ибупрофен представляет собой бесцветные кристаллы или порошкообразный кристаллический вид белого цвета. Без особых усилий его можно растворить в ацетоне, но довольно сложно растворить в воде. Поэтому при производстве лекарственного препарата с данной фармацевтической субстанцией возникают сложности в технологическом процессе. В связи с этим, многие фармацевтические компании не могут добиться оптимальной зависимости показателей качества описанных в Государственной фармакопее по показателям «прочность» и «распадаемость» таблеток.

Поэтому исследование направлено на отработку технологии производства лекарственного препарата Ибупрофен с целью улучшения его качества и получения готового продукта, удовлетворяющего требованиям Государственной фармакопее [1].

Одно из решений для получения продукции необходимого качества – это добавление к вспомогательным веществам лекарственного препарата кукурузного крахмала и корректировка технологического процесса с учетом нового вещества. Далее необходимо определить, как данное вещество будет влиять на качество конечного продукта.

В ряде исследований [2] представлена зависимость степени желатинизации крахмала и вязкости от температуры, которая в дальнейшем влияет на прочность таблеток на раздавливание и время распадаемости таблеток. Необходимая прочность таблетки на раздавливание обеспечивается грануляцией смеси кукурузным крахмальным клейстером, приготовленным при температуре 90 °С. При температуре приготовления кукурузного крахмального клейстера 90 °С, время распада таблеток составляет чуть более 10 минут.

Таким образом, оптимальная степень желатинизации кукурузного крахмала, при которой обеспечивается необходимая вязкость клейстера, и оптимальные прочность и время распада таблеток достигается исключительно при температуре приготовления 90–95 °С.

Поэтому дальнейшее исследование было направлено на определение зависимости проч-

ности и распадаемости таблеток от усилия прессования при различных концентрациях раствора кукурузного крахмального клейстера. Для успешного покрытия таблеток оболочкой на оборудовании необходима прочность ядер не менее 100 Н.

В результате получили, что максимально достижимая прочность таблеток, полученных при грануляции в высокоскоростном смесителе 10 % крахмальным клейстером – 70 Н, при грануляции 1,1 % и 2,5 % крахмальным клейстером – 70–80 Н, при 5,5 % крахмальным клейстером – 100 Н. Далее прочность начинает снижаться за счет слоения таблеток. Для достижения необходимой прочности таблеток (100 Н) оптимальным вариантом является грануляция смеси 5,5 % крахмальным клейстером методом влажной грануляции в псевдоожиженном слое в сушилке-грануляторе.

Согласно исследованию, для 1,1 % и 2,5 % – распадаемость сильно зависит от усилия прессования вплоть до максимальной прочности. Для

5,5 % и 10 % – распадаемость таблеток практически не зависит от усилия прессования в представленных пределах, распадаемость таблеток 10 % наименьшая.

Далее, переходя на стадию нанесения оболочки, необходимо выявить влияние температуры слоя таблеток на распадаемость. В результате эксперимента получили, что после покрытия ядер оболочкой при температуре слоя 35–40 °С, распадаемость возрастает примерно в 2 раза, а также при этой же температуре слоя достигается необходимая нам распадаемость.

В результате экспериментов были выявлены проблемы в понимании факторов, оказывающих влияние на высвобождение действующего вещества из таблеток лекарственного препарата Ибупрофен, а именно: концентрация, способ и температура приготовления кукурузного крахмального клейстера, усилие прессования и температура слоя ядер в процессе нанесения пленочного покрытия.

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIV изд. – Т. 1–4. – Москва, 2018.
2. Chem. Pharm. Bull. 43 (3) 514–516, Vol. 1 43, № 3, Importance of Gelatinization Degree of Starch Paste Binder in Hardness and Disintegration Time of Tablets.

СИНТЕЗ НОВЫХ РУТЕНАКАРБОРАНОВ С PPP-, PNP-, NNN-ТРИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

А. А. Кальтенберг, А. Д. Башилова

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) И. Д. Гришин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23, a.a.kaltenberg@yandex.ru

В химии карборановых комплексов переходных металлов появляется всё больше информации о соединениях, содержащих в своем составе дикарболлидный фрагмент с разорванной межу-глеродной связью (*псевдоклозо*-конфигурация). Несмотря на это, причины такого искажения до сих пор остаются дискуссионными.

До недавнего времени были известны *псевдоклозо*-дикарбораны, отличающиеся наличием объемных заместителей у атомов углерода карборановой корзины, растяжение связи С–С об-

уславливалось преимущественно стерическими факторами.

В последнее время внимание исследователей направлено на изучение зависимости строения карборановой корзины (*клозо*- или *псевдоклозо*-формы) от лигандного окружения атома металла.

Синтез новых карборановых комплексов рутения, содержащих тридентатные трифосфорные (1–4), фосфор-азот-фосфор- (5, 6) и триазотные (7–12) лиганды, описанный в данной работе

(рис. 1), расширяет представления о причинах *псевдоклозо*-искажения.

Отличительной особенностью указанных выше комплексов является отсутствие заместителей при атомах углерода карборановой корзины, что позволяет исключить стерические факторы при оценке влияния природы лиганда на структуру металакарборанов.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **1–12** показал, что рутенакарбораны, содержащие трифосфорные, и PNP-лиганды, имеют *клозо*-строение, в то время как

триазотсодержащие-кластеры имеют *псевдоклозо*-архитектуру.

ЯМР-спектры на ядрах ^1H и ^{11}B подтверждают данные РСА о структурах полученных соединений. Исключение составляет комплекс **10**, для которого в ^{11}B ЯМР-спектре (при *rt*) наблюдаются сигналы, типичные для *клозо*-соединений, в то время как результаты РСА говорят о *псевдоклозо*-строении.

Нагревание раствора до 80 °С приводит к образованию смеси *клозо*-/*псевдоклозо*-изомеров.

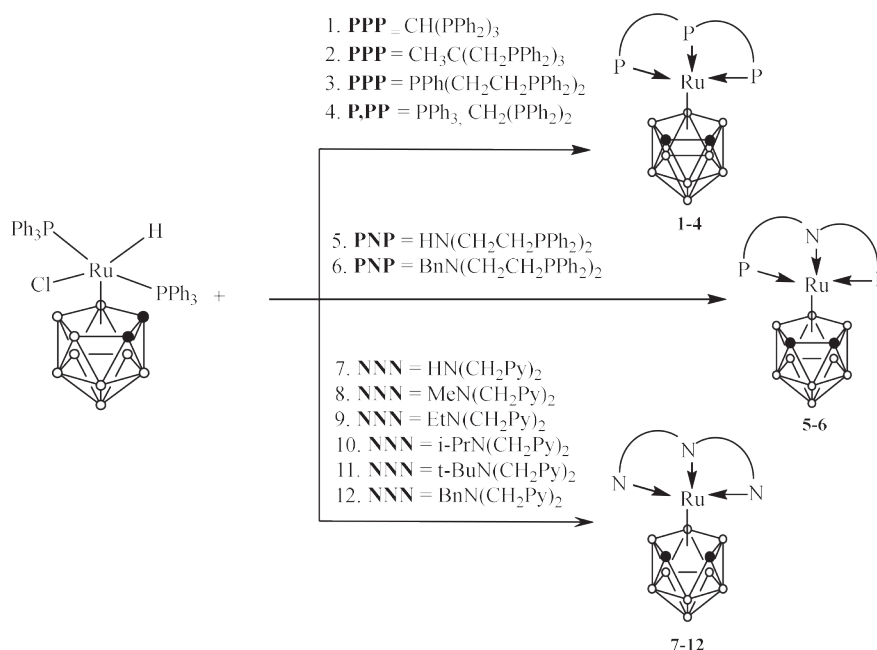


Рис. 1. Синтез новых рутенакарборанов (II), содержащих тридентатные PPP, PNP, NNN-лиганды

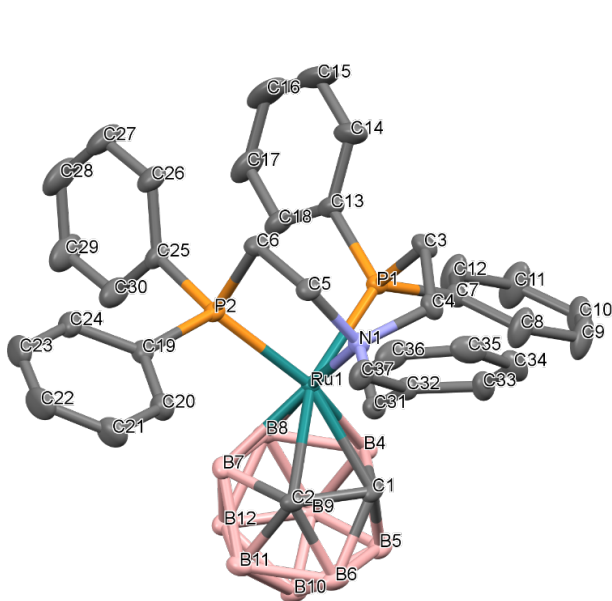


Рис. 2. Структура комплекса **6** (*клозо*-)

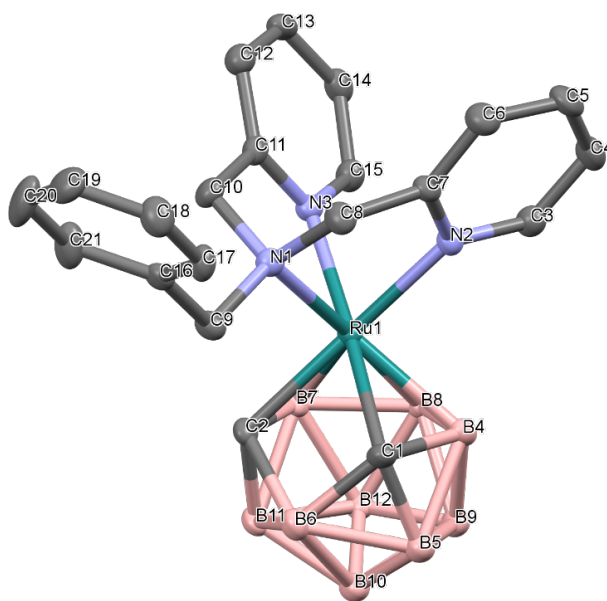


Рис. 3. Структура комплекса **12** (*псевдоклозо*-)

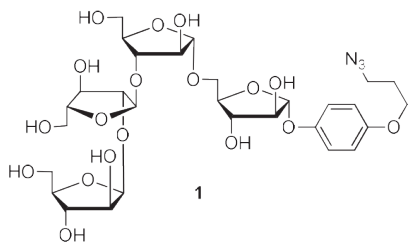


Рис. 1. Структура тетрасахарида 1, содержащего АРР-агликон

избежать образования побочного продукта силилирования гликозил-акцептора 5, гликозилирование было проведено при промотировании NIS/TfOH; при этом тетрасахарид 4 получен с выходом 77 %.

Список литературы

1. Abronina P. I. et al. // *Russ. Chem. Bull.*, 2022. – V. 71. – P. 6–29.
2. Abronina P. I. et al. // *Carbohydr. Res.*, 2014. – V. 396. – P. 25–36.
3. Abronina P. I. et al. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2022. – V. 2022. – № 46. – P. 41–53.

СИНТЕЗ СЕРА-СОДЕРЖАЩИХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

А. Э. Колесников, Д. О. Прима, В. П. Анаников

Научный руководитель – д.х.н., академик, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН В. П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, a.kolesnikov@ioc.ac.ru

Известно, что реакция аминирования по Бавхальду-Хартвигу требовательна к стерическому и электронному строению лигандов.

Введение в стерически загруженный N-гетероциклически карбеновый лиганд (NHC) метоксигруппы обеспечило высокие выходы реакции для электрондефицитных субстратов при ком-

натной температуре, а при повышенной – и снижение загрузки катализатора [1]. До настоящего момента сера-содержащие лиганды остаются практически не изученными.

Дополнительное сигма-донирование серы, вероятно, может ускорить этап восстановления пре-катализатора, а так же лучше стабилизиро-

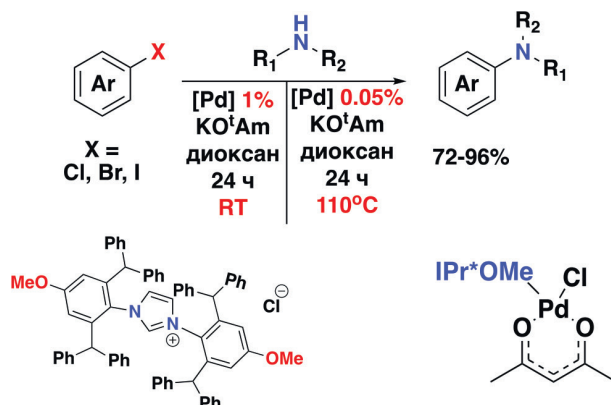
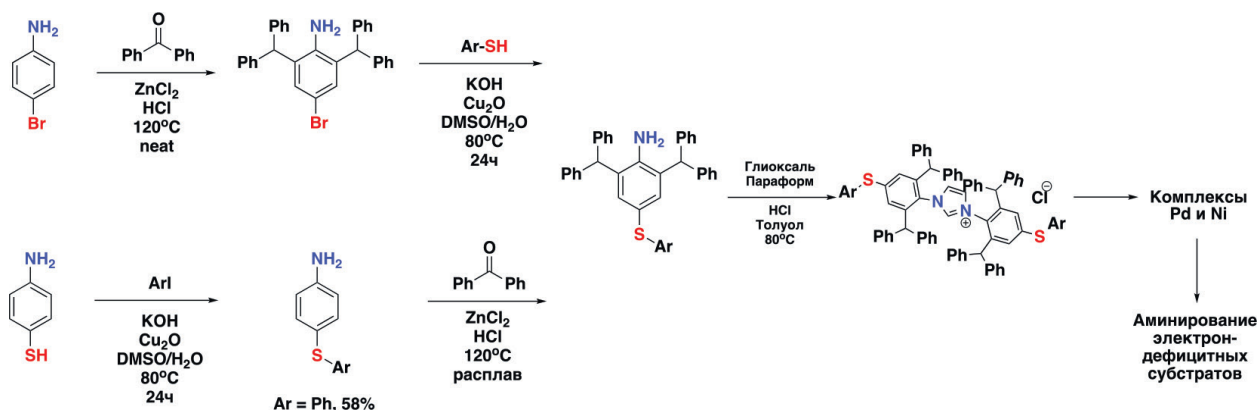


Схема 1. Реакция аминирования с использованием лиганда IPr•OMe

Схема 2. Синтез сера-содержащих *N*-гетероциклических карбенов

вать комплекс $M(0)$ -NHC при высоких температурах.

В данной работе представлены способы получения новых сера-содержащих *N*-гетеро-

циклических карбеновых лигандов, недоступные ранее.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3

Список литературы

1. Meiries S. et al. // *Organometallics*, 2013. – V. 32. – № 1. – P. 330–339.

ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ 2-АЗИНИЛ ХИНАЗОЛИНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А. Е. Копотилова, Т. Н. Мошкина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Э. В. Носова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, tan.moshckina@yandex.ru

2,4-Дизамещённые хиназолины имеют явные перспективы практического применения в качестве компонентов материалов ОСИД, сенсоров и детекторов [1, 2]. Введение азинильного остатка в положение 2 хиназолинового ядра усиливает электроно-акцепторный характер гетероароматической системы и позволяет настраивать фотофизические свойства. Кроме того, наличие

дополнительного атома азота расширяет спектр возможных применений флуорофоров в качестве сенсоров на катионы водорода и металлов [3]. Ранее нами были изучены 2-фенил-, 2-флуоренил-, 2-цимантренил-, 2-(4-цианофенил)-, 2-(трифторметилфенил)-, а также 2-пиридил- и 2-хиноли-4-аминоарилхиназолины, которые проявили люминесцентные свойства в растворе

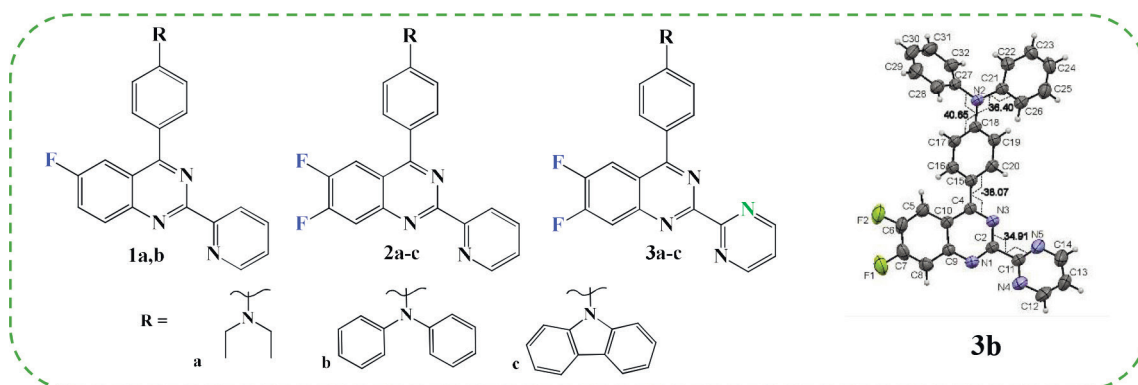


Рис. 1. 2-Азинил-4-аминоарилхиназолины 1–3

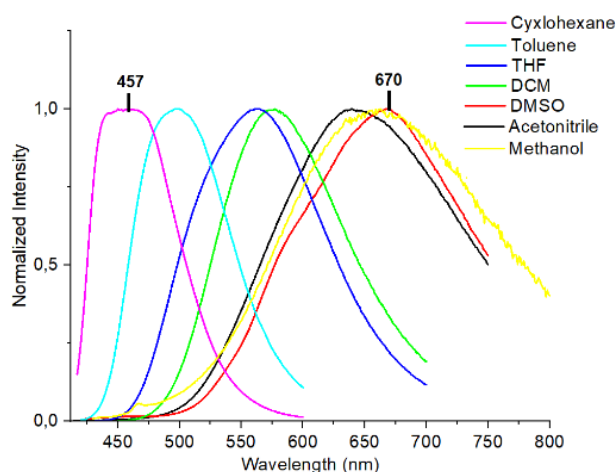
Таблица 1. Фотофизические свойства соединений 2-азирилхиназолинов в растворе, к. т.

#	Раств-ль	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Δ_{vSt} , cm^{-1}	Φ_{fas} , %
2a	Толуол	402	473	9950	68
	MeCN	405	591	7771	2
2b	Толуол	399	490	6171	72
	MeCN	393	625	9445	29
2c	Толуол	361	451	8810	23
	MeCN	339	583	12346	56
3a	Толуол	402	475	6863	71
	MeCN	406	628	8707	< 1
3b	Толуол	400	491	6078	69
	MeCN	395	636	9593	2
3c	Толуол	363	453	8306	7
	MeCN	291	372	7483	5

с квантовым выходом до 82 %, а также интенсивную люминесценцию в твёрдом состоянии [4, 5, 6]. Было показано тушение люминесценции 2-азирил-производных в присутствии катионов металлов в растворе, однако без необходимой для практического применения селективности.

В данной работе была проведена модификация 2-азирилхиназолинов, а именно введение фтора в бензольное кольцо и пиримидинового фрагмента вместо пиридинового. Целевые продукты **1–3** синтезировали путём Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки-Мияуры соответствующих 4-бромхиназолинов и арилбороновых кислот либо их эфиров, Рисунок 1.

Фотофизические исследования показали, что все соединения проявляют люминесцентные свойства с довольно высокими значениями квантового выхода в толуоле (Таблица 1). При переходе к ацетонитрилу в большинстве случаев наблюдается снижение интенсивности. Кроме того, анализ спектров эмиссии в различных по полярности растворителях показал значительное смещение максимумов в красную область при переходе от циклогексана к метанолу, Рисунок 2. Рассчитанные значения разности дипольных моментов находятся в пределах от 14 до 17,5 Д. Данные свидетельствуют в пользу реак-

**Рис. 2.** Спектры эмиссии соединения **3b** в различных растворителях

лизации переноса заряда при фотовозбуждении молекул.

В твёрдом виде образцы практически не люминесцируют, возможно, в результате плотной упаковки и π - π -взаимодействия ароматических частей молекул. Более детальное исследование фотофизических свойств, в том числе сенсорной активности в отношении катионов металлов продолжается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00006).

Список литературы

1. Wang Z., Li H., Peng Z. [et al.] // *RSC Adv.*, 2020. – Vol. 10. – P. 30297–30303.
2. Li B., Song X., Jiang X. [et al.] // *Chinese Chemical Letters*, 2019. – Vol. 31. – P. 1188–1192.
3. Bai X. J., Ren J., Zhou J. [et al.] // *Heterocycl. Commun.*, 2018. – Vol. 24. – P. 135–139.
4. Nosova E. V., Moshkina T. N., Lipunova G. N. [et al.] // *Mendeleev Communications*, 2018. – Vol. 28 (1). – P. 33–35.

5. Moshkina T. N., Le Poul P., Barsella A. [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*, 2020. – Vol. 2020 (33). – P. 5445–5454.
6. Moshkina T. N., Nosova E. V., Kopotilova A. E. [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2022. – Vol. 429. – P. 113917.

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ МЕЖДУ АРМИРУЮЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ И ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

М. М. Копырин¹, А. Е. Марков¹, А. А. Дьяконов^{1,2},
С. Н. Данилова², А. Г. Туисов¹, Н. Н. Лазарева²

¹Федеральный Исследовательский Центр «Якутский Научный Центр СО РАН»
Якутск, ул. Петровского, 2

²Северо-Восточный Федеральный Университет им. М. К. Аммосова
Якутск, ул. Кулаковского, 46, mkopyrin91@gmail.com

Актуальной задачей в области создания высококомодульных композитных эластомеров является повышение адгезии между применяемыми материалами, так как наполнитель и полимерная матрица являются термодинамически не совместимыми материалами. Отсутствие адгезии влияет на надежность изделия, что сказывается на его срок эксплуатации. Как показал литературный анализ, наиболее доступным и распространенным методом повышения адгезии между субстратом и адгезивом является нанесение или смачивание поверхности волокна [1–3].

В данном исследовании приводятся результаты по повышению сцепления между эластомерной матрицей на основе каучука СКД-В и углетканью за счет поверхностной обработки наполнителя двумя различными способами: нанесению растворенной в фенилметане резиновой смеси (р.с) и применения смеси праймера с адгезивом Хемосил (хем). Изготовление высококомодульных композитных материалов осуществлялось методом послойной укладки: резиновая смесь – армирующий слой углеткани – резиновая смесь. Перед вулканизацией, при двух различных способах поверхностной обработки, обработанный армирующий слой ткани подвергали сушке в термошкафу в течение 15 минут при температуре 45 °С. Определение значений адгезии проводили на испытательной машине

Autograph AGS-JSTD (Shimadzu, Япония) согласно стандарта ISO 36-2017.

На рисунке 1 представлена диаграмма сравнения показателей адгезии исходной резины (СКД-В), композитного эластомера без обработки (СКД-В/УТ) и с обработкой (СКД-В/УТ/р.с. и СКД-В/УТ/хем).

Как видно из рисунка, показатель адгезии образца эластомера, армированный тканью без предварительной обработки в ~9,5 раз ниже когезионной прочности исходного эластомера. Образец СКД-В/УТ/р.с. показал увеличение адгезии примерно в 3 раза – с 0,91 до 2,61 Н/мм. Предположительно, повышение адгезии в данном случае достигается за счёт механического адгезионного взаимодействия, когда макромолекулы полимера проникают в свободное пространство между тканями и в поры субстрата и образуют прочное соединение при отверждении. Нанесение смеси праймера и клея

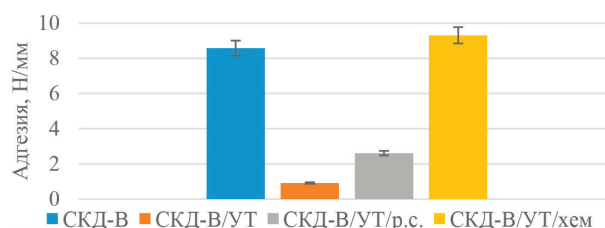


Рис. 1. Диаграмма сравнения показателей адгезии

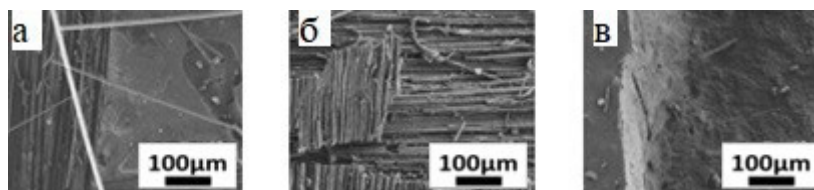


Рис. 2. Микрофотографии образцов после испытаний на расслоение: а) СКД-В/УТ, б) СКД-В УТ/р.с. и в) СКД-В УТ/хем

Хемосила на поверхность армирующей ткани привело к увеличению адгезионной прочности между наполнителем и эластомерной матрицей в 10 раз по сравнению с армированным образцом без поверхностной обработки. В данном случае, возможно, происходит химическое адгезионное взаимодействие с образованием новых связей на границе раздела фаз между адгезивом и субстратом.

На рисунке 2 представлены микрофотографии образцов после испытания на адгезию.

Как видно из рисунка 2, отслоение необработанных волокон от эластомерной матрицы свидетельствует о слабом адгезивном взаимодействии, что подтверждается результатами ис-

следования прочности соединения. На участке расслоения образца ткани с обработанной поверхностью р.с. (рисунок 2б) наблюдаются более плотно вдавленные волокна ткани в массив эластомерной матрицы. Во время испытания на расслоение армированных образцов обработанных Хемосилом 211/411 разрушение происходит по резине (рисунок 2в), что указывает об образовании адгезионного соединения между материалами превышающего когезионную прочность эластомера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации НИР по ГЗ № FSRG-2023-0010 и № FWRS-2022-0001.

Список литературы

1. Etcheverry M., Barbosa S. E. // *Materials*, 2012. – № 5 (12). – P. 1084–1113.
2. Cech V., Knob A., Hosein H.-A., Babik A., Lepcio P., Ondreas F., Drzal L. T. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014. – № 58. – P. 84–89.
3. Богданов Ю. Г. *Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов.* – М.: МГУ, 2010. – 68 с.

НОВЫЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 2-ХИНОЛИН-2-ИЛ-1,3-ТРОПОЛОНА

Т. А. Красникова, Ю. А. Саяпин, И. В. Ожогин, А. Д. Пугачев, А. А. Зантман,
А. О. Буланов, И. О. Тупаева, Е. А. Гусаков, В. И. Минкин
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Ю. А. Саяпин

Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии
г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2, krasnikovachem@gmail.com

Фотофармакология – новая развивающаяся отрасль биомедицины, в которой контроль над биоактивностью осуществляется за счет введения молекул-фотопереключателей в структуру биоактивных препаратов. Фотохромные органические молекулы являются предметом интенсивных исследований в последние годы благодаря возможности их использования в таких мультидисциплинарных научных направлениях, как молекулярная электроника [1, 2], фотоника [3], биомедицина [4], экология [5] и другие.

Направленный синтез молекулярных тандемов на основе фотохромных и биоактивных соединений является актуальным и инновационным направлением исследования, которое может привести к получению новых препаратов, обладающих широким спектром лечебно-диа-

гностического действия в концепции тераностики и фотофармакологии.

В нашей работе в качестве сигнально-диагностической составляющей выступают фотохромные соединения индолинового, бензоксазинонового и оксоинданового рядов – перспективные и широко изучаемые классы органических фотохромов. В качестве биоактивного скаффолда, отвечающего за основные фармакологические эффекты, выступает 2-хинолин-2-ил-1,3-трополоновый остов. Широкий спектр фармакологической активности алкалоидов трополонового ряда является предметом активного изучения медицинской химии. Некоторые производные 1,3-трополонов ранее показали высокую цитотоксическую активность (проявляющую торможение или угнетение процессов патологического клеточного деления и

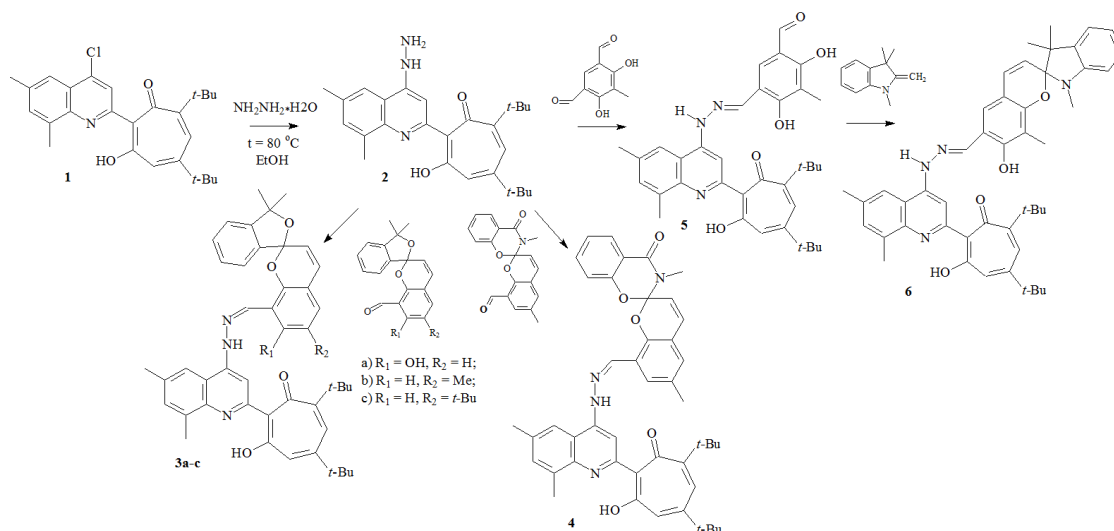


Схема 1.

роста соединительных тканей) на клеточные линии рака яичника OVCAR8, OVCAR3, рака легкого H441, A549, рака толстой кишки HCT116, рака поджелудочной железы Panc1 [6,7].

В результате функционализации 1,3-трополона **1** по реакции нуклеофильного замещения с гидразин-гидратом был синтезирован гидразин **2**. Целевые соединения **3a–c** и **4** были получены конденсацией гидразина **2** с формилзамещенными спиропиранами оксоинданового и бензоксазинонового ряда. Однако взаимодействие гидразина **2** с формилзамещенным спироиндолинохроменом не приводило к целевому про-

дукту **6**. Гибридный спиропиран **6** был получен по двухстадийной реакции, включавшей взаимодействие гидразина **2** с биссалициловым альдегидом и последующую циклоконденсацию промежуточного гидразона **5** с основанием Фишера.

Строение гидразида **2** и гидразонов **3–6** на его основе установлено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.

Список литературы

1. Minkin V. I. // *Rus. Chem. Bulletin*, 2008. – Vol. 57. – № 4. – P. 687.
2. Pischel U., Andréasson J., Gust D., Pais V. F. // *ChemPhysChem.*, 2013. – Vol. 14. – № 1. – P. 28–46.
3. Kamenjicki Maurer M. // *Adv. Funct. Mater.*, 2005. – Vol. 15. – P. 1401.
4. Smith H. // *Nature*, 2000. – Vol. 407. – № 6804. – P. 585.
5. Winkler J. D., Bowen C. M., Michelet V. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. – Vol. 120. – P. 3237.
6. Саяпин Ю. А., Гусаков Е. А., Мазитова А. М., Топчу Ю. А., Дороган И. В., Бумбер Я. А., Минкин В. И. // Патент РФ № 2702648. Дата приоритета 11.07.2019.
7. Минкин В. И., Кит О. А., Гончарова А. С., Лукбанова Е. А., Саяпин Ю. А., Гусаков Е. А., Туркин И. Н., Ситковская А. О., Филипова С. Ю., Лейман И. А., Лазутин Ю. Н., Чубарян А. В., Пащенко Д. Г., Тищенко И. С. // Патент РФ № 2741311. Дата приоритета 17.07.2020.

ОТХОДЫ РЕТ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

С. А. Крикунова, Р. О. Гуляев, Е. А. Курцевич

Научные руководители – д.х.н., профессор ИШХБМТ ТПУ П. С. Постников;

к.х.н., научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ О. А. Гусельникова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sak90@tpu.ru

Полиэтилентерефталат (РЕТ) является продуктом конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты (ТК). РЕТ используется в широком спектре бытовых применений от упаковки до одежды [1]. Прогнозируется, что в 2024 году будет произведено 35 млн метрических тонн РЕТ [2]. Однако, 70 % всех отходов-РЕТ утилизируется путем простого захоронения, сжигания или становится загрязнителем [3].

Актуальный выбор способа экологической переработки отходов-РЕТ остается большим вызовом современной науки и техники [4] IUPAC определяет химическую переработку пластиковых отходов одной из 10 новых развивающихся технологий в области химии, способных способствовать развитию экономики замкнутого цикла и сделать нашу планету более устойчивой. Однако, энергетический барьер для деполимеризации обычно высок, эти реакции, как правило, требуют высоких температур и/или давлений, поэтому смягчение данных реакций и увеличение стоимости конечного продукта за счет функциональной переработки может привести к созданию высокоперспективной технологической области исследований.

В данной работе нами представлен новый подход к селективной химической переработки использованных бутылок-РЕТ для синтеза замещенных терефталевых кислот. Схема функ-

циональной переработки использованных бутылок-РЕТ представлена на рисунке 1.

Использованные бутылки-ПЭТ измельчали на пластины размерами от 3 до 5 мм выдерживали в концентрированной серной кислоте с добавлением необходимых функционализирующих реагентов для селективного получения замещенных терефталевых кислот. Таким образом, с полной конверсией нами были селективно получены: 2-йод терефталевая кислота; 2-бром терефталевая кислота; 2-нитро/амино терефталевая кислота; 2-сульфо терефталевая кислота. Структуру и чистоту функциональных терефталевых кислот доказывали с помощью метода ^1H -ЯМР, ИК-спектроскопии и температуры плавления.

В дальнейшем нами планируется провести исследования влияния различных отходов РЕТ на чистоту и выход получаемых продуктов.

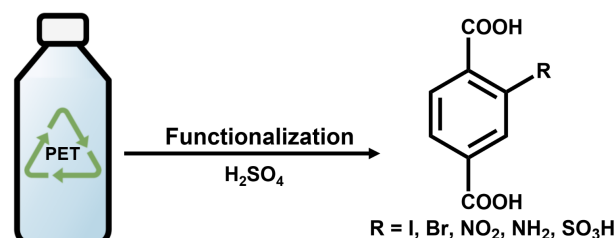


Рис. 1. Схема функциональной переработки использованных бутылок-РЕТ

Список литературы

1. Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry // *Polymer Testing*, 2020. – Vol. 90.
2. Global production capacity of polyethylene terephthalate 2014–2024 [Электронный ресурс]. – 2023. – URL: <https://www.statista.com/statistics/242764/global-polyethylene-terephthalate-production-capacity/> (дата обращения 12.10.2022).
3. Liu C., Li J., Zhang Y., Wang L., Deng J., Gao Y., Yu L., Zhang J., Sun H. Widespread Distribution of PET and PC Microplastics in Dust in Urban China and Their Estimated Human Exposure // *Environment International*, 2019. – Vol. 128. – P. 116–124.
4. Gao F., Li J., Sun C., Zhang L., Jiang F., Cao W., Zheng L. Study on the Capability and Characteristics of Heavy Metals Enriched on Microplastics in Marine Environment // *Marine Pollution Bulletin*, 2019. – Vol. 144. – P. 61–67.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ВЯЗКОУПРУГИХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОСЦИЛЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

П. К. Крисанова, А. А. Филатов, К. А. Потешкина
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. А. Магадова
 ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»
 НОЦ «Промысловая химия»

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, krisanova_polina@mail.ru

Практическая востребованность и особый научный интерес к изучению систем на основе вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ) обусловлены их способностью образовывать в водной среде длинные переплетенные между собой цилиндрические мицеллы. Водный раствор, содержащий в себе такого рода мицеллярные структуры, приобретает как вязкостные, так и упругие свойства [1].

Известным методом для исследования вязкостных параметров является ротационная вискозиметрия. Однако ротационная вискозиметрия не позволяет в полной мере оценить структурные свойства систем на основе ВУПАВ.

Для количественной оценки вязкоупругих свойств растворов ПАВ целесообразно использовать осцилляционный тип исследований. При проведении измерений структура образца минимально деформируется, что позволяет более детально и точно оценить свойства исследуемого материала [2].

В настоящей работе представлен подход к оценке вязкостных и упругих свойств растворов ВУПАВ с использованием осцилляционной реологии. Предложенный подход предусматривает проведение двух типов осцилляционных тестов – амплитудный и частотный. На первом этапе предусмотрено проведение амплитудного теста

(амплитудная развертка) нацеленного на описание поведения материала при изменении прикладываемой амплитуды напряжений и определения ее значений, при которых не происходит разрушение структуры исследуемого образца. В случае частотного теста исследуемому образцу прикладывается внешняя нагрузка, меняющаяся по гармоническому закону, при варьировании частоты и фиксированной амплитуде напряжений, выбранной на основании полученной амплитудной развертки. Частотные развертки по-

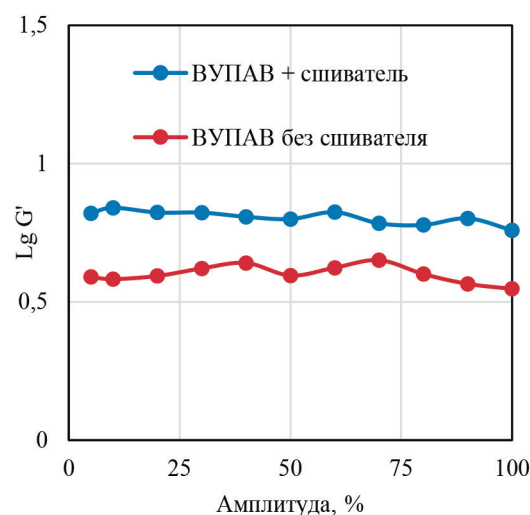


Рис. 1. Амплитудная развертка при частоте 1 Гц

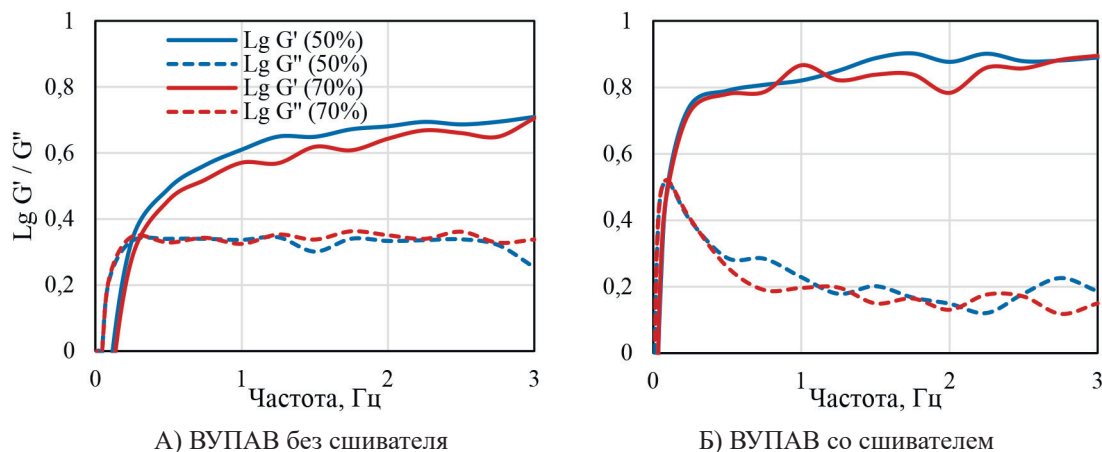


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости G' и вязкости G'' при разной амплитуде прикладываемого напряжения

звolyаюT судить о степени структурированности исследуемого материала.

Исследования проводились на ротационном вискозиметре Grace M5600 с системой двух коаксиальных цилиндров – внешний подвижный с полостью для загрузки образца, внутренний неподвижный с шестью продольными отверстиями, сделанными с целью увеличения поверхности контакта измерительного прибора с образцом.

Исследование растворов цвиттер-ионного ПАВ с добавлением реагента-сшивателя и без него. На рисунках 1–2 представлены амплитудные и частотные развертки для данных систем.

Список литературы

1. Силин М. А., Магадова Л. А. и др. // *Технологии нефти и газа*, 2020. – № 3 (128). – С. 3–8.
2. Chieng Z. H. et al. // *Polymers (Basel)*. MDPI AG., 2020. – Vol. 12. – № 7. – P. 1–19.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 1,2,4-ТРИАЗЕПИН-3-ТИОНОВ НА ОСНОВЕ β -ИЗОТИОЦИАНАТОКЕТОНОВ

А. С. Кувакин, А. Д. Шуталев

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47, a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

1,2,4-Триазепин-3-тионы привлекают внимание исследователей в связи с наличием у этих соединений разнообразных практически полезных свойств. Среди известных способов получения этих соединений важное место занимает метод, основанный на реакции β -изотиоцианатокетонов с гидразинами. Однако, из-за малого ассортимента доступных изотиоцианатокетонов использование этого метода достаточно ограничено. Настоящая работа посвящена синтезу ранее неизвестных 6-фенилтиозамещенных тетрагидро- и пергидро-1,2,4-триазепин-3-тионов на основе новых β -изотиоцианатокетонов.

Исходные изотиоцианатокетоны **2** синтезированы присоединением тиоциановой кислоты к легкодоступным непредельным кетонам **1**, полученным с использованием конденсации Кневенагеля. Условия присоединения HNCS были оптимизированы, в результате чего была достигнута 82–86%-ная конверсия кетонов **1** в продукты **2**. Показано, что в этих условиях изотиоцианаты **2** образуются в виде смеси двух диастереомеров в примерно равном соотношении. Соединения **2** были очищены методом колоноч-

Частотные исследования образцов ВУПАВ показывают, что полученные при различных значениях амплитуд результаты имеют сопоставимый характер, так как выбранные для эксперимента значения амплитуд находятся в области линейной вязкоупругости.

Выявлено, что ВУПАВ с добавкой сшивателя имеют более высокие упругие свойства, вследствие чего можно сделать вывод о межмолекулярном взаимодействии между реагентами. Полученные зависимости соответствуют модели Максвелла с одним временем релаксации.

ной хроматографии как с разделением диастереомеров, так и без разделения.

Следующая стадия синтеза целевых триазепинов включала реакцию изотиоцианатокетонов **2** с гидразинами, а именно с гидразин-гидратом, метилгидразином и этилгидразином.

Нами показано, что взаимодействие изотиоцианатов **2** с гидразином-гидратом легко протекает в ацетонитриле и с высокими выходами приводит к образованию смесей 4-(3-оксобут-1-ил) тиосемикарбазидов **3** и их циклических изомерных форм, 3-амино-4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов **4**.

Реакция соединений **2** с метилгидразином и этилгидразином проходит полностью региоселективно в MeCN или EtOH с образованием 2-алкил-4-(3-оксобут-1-ил) тиосемикарбазидов **3** с высокими выходами.

Полученные смеси тиосемикарбазидов **3** и гидроксипиримидинов **4** (R = H) или тиосемикарбазиды **3** (R = Me, Et) далее были подвергнуты превращению в соответствующие 6-фенилтиозамещенные тетрагидро-1,2,4-триазепин-3-тионы **5**. Нами проведена оптимизация реакции с варьированием катализатора, растворителя,

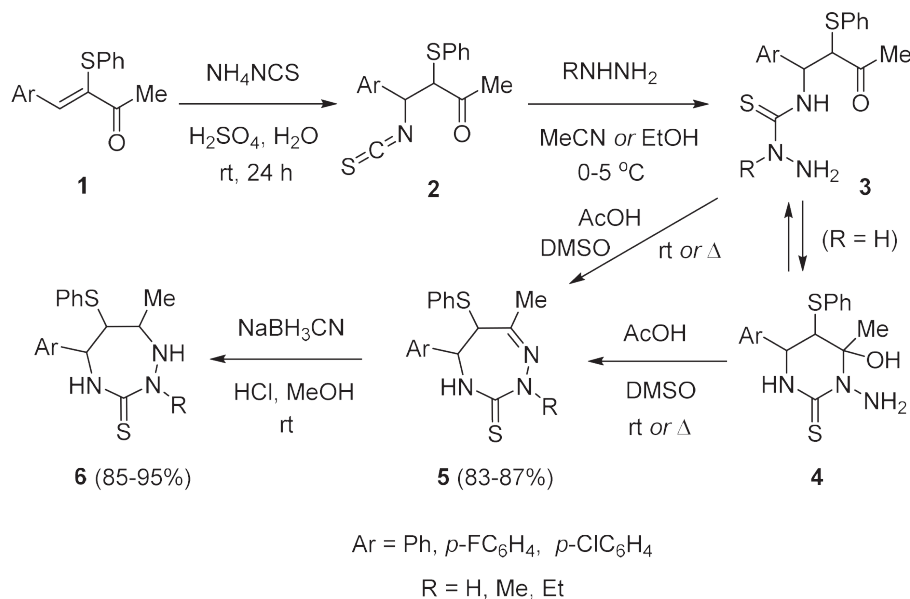


Схема 1.

температуры и времени. Установлено, что превращение эффективно протекает в условиях кислотного катализа при использовании уксусной кислоты в качестве катализатора и ДМСО в качестве растворителя. Показано, что реакция проявляет высокую чувствительность не только к природе кислоты и растворителя, но и к строению исходного соединения. Так, реакция с участием смесей тиосемикарбазидов **3** и гидроксипиримидинов **4** ($R = H$) сопровождалось большим количеством побочных процессов. В свою очередь, 2-метил- и этилзамещенные тиосемикарбазиды **3** ($R = Me, Et$) превращались в соответствующие триазепин-3-тионы **5** с высокими выходами. Методом 1H ЯМР спектроскопии исследовано влияние относительной конфигура-

ции исходных тиосемикарбазидов **3** на скорость превращения. Показано, что реакция с участием 2-алкилзамещенных тиосемикарбазидов (R^*, R^*)-**3** протекает медленнее, чем с участием соответствующих (R^*, S^*)-диастереомеров.

Нами показано, что двойная связь $C=N$ в синтезированных тетрагидро-1,2,4-триазепин-3-тионах **5** легко восстанавливается под действием цианоборгидрида натрия в метаноле в слабокислой среде, в результате чего с высокой стереоселективностью и с высокими выходами образуются ранее неизвестные 6-фенилтиозамещенные 1,2,4-триазепан-3-тионы **6**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-23-00324.

СИНТЕЗ β -(1 \rightarrow 2)-ОЛИГОГЛЮКОЗИДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДА В БАКТЕРИЙ *Brucella* spp.

А. Н. Кузнецов^{1,2}, В. Б. Крылов², Н. Э. Нифантьев²
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В. Б. Крылов

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Высший химический колледж РАН

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
antonqzn@gmail.com

Бактерии рода *Brucella* – возбудители зоонозной инфекции, известной как бруцеллез. Инфекция поражает как домашних животных, так и человека. Учитывая эпидемиологическую

значимость бруцелльной инфекции, контроль которой затруднен из-за отсутствия эффективных диагностикумов и вакцин, исследование антигенных олигосахаридов, отражающих фрагмен-

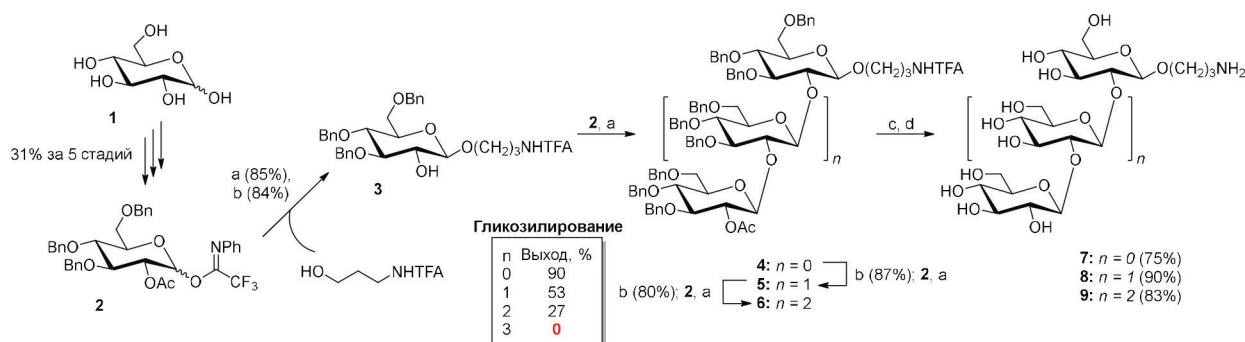


Схема 1. Синтез целевых олигосахаридов. Условия: (a) TMSOTf, MS AW-300, DCM; (b) (1) NaOH, H₂O, MeOH, DCM; (2) TFAOEt, Et₃N, DCM; (c) H₂, Pd/C, MeOH, EtOAc; (d) NaOH, MeOH, H₂O

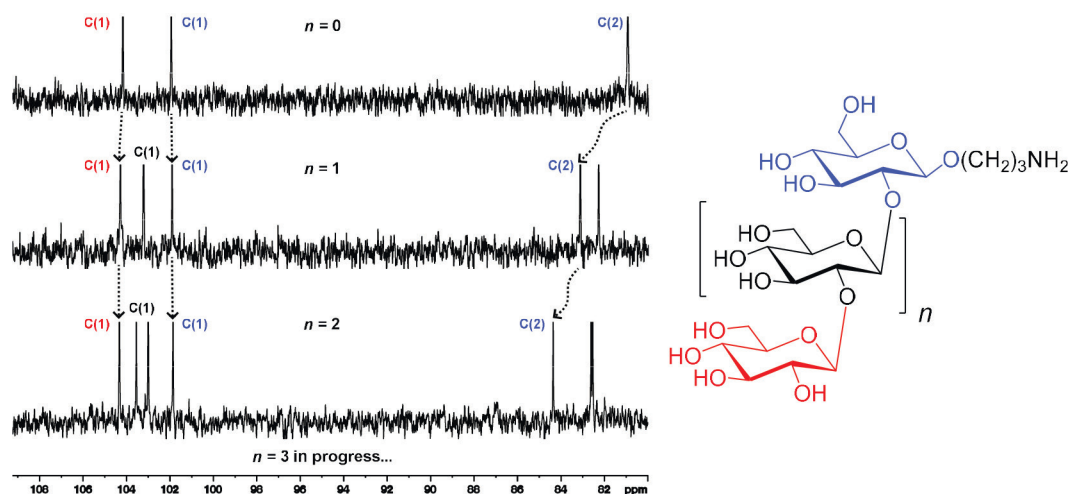


Рис. 1. Сопоставление сигналов ¹³C-ЯМР и изменение сдвигов с ростом цепи

ты бактериальных полисахаридов *Brucella*, является крайне актуальной задачей. Циклический β-(1→2)-глюкан, встречающийся у различных представителей рода *Brucella*, является новым и относительно мало изученным полисахаридом – потенциальным диагностическим маркером бруцеллеза.

Для получения целевых олигосахаридов, родственных природному β-(1→2)-глюкану, был синтезирован гликозил-донор **2**, несущий стереонаправляющую и временную ацетильную защитную группу при О-2 (схема 1). Последовательное химическое гликозилирование позволило впервые получить и описать β-(1→2)-олигоглюкозиды **7–9** (с длиной цепи от 2 до 4 звеньев), однако введение каждого последующего моносахаридного остатка существенно снижало выход реакции гликозилирования. Для синтеза более крупных цепей (> 5 звеньев) ведется разработка альтернативного подхода.

Синтезированные олигосахариды **7–9** содержали в агликоне аминопропильную группу, которая позволила осуществить конъюгацию данных соединений с метками (флуоресцентная, биотиновая) и полимерными носителями полиа-

криламидом и получить полный набор молекулярных зондов, необходимых для проведения иммунологических исследований.

Спектроскопия ЯМР на ядрах ¹³C показала интересную особенность синтезированных олигосахаридов. Химические сдвиги атомов ¹³C центральных углеводных остатков существенно изменялись при удлинении олигосахарида (рис. 1), что указывает на принципиальную конформационную перестройку формы углеводной цепи. Предположительно наблюдаемый феномен связан с образованием спиралевидной структуры. Падение выходов реакции химического гликозилирования может быть также вызвано этим эффектом. Для дальнейших теоретических конформационных исследований природного циклического полисахарида β-(1→2)-глюкана требуется расширить линейку модельных олигосахаридов, и провести измерение экспериментальных ЯМР характеристик полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30017).

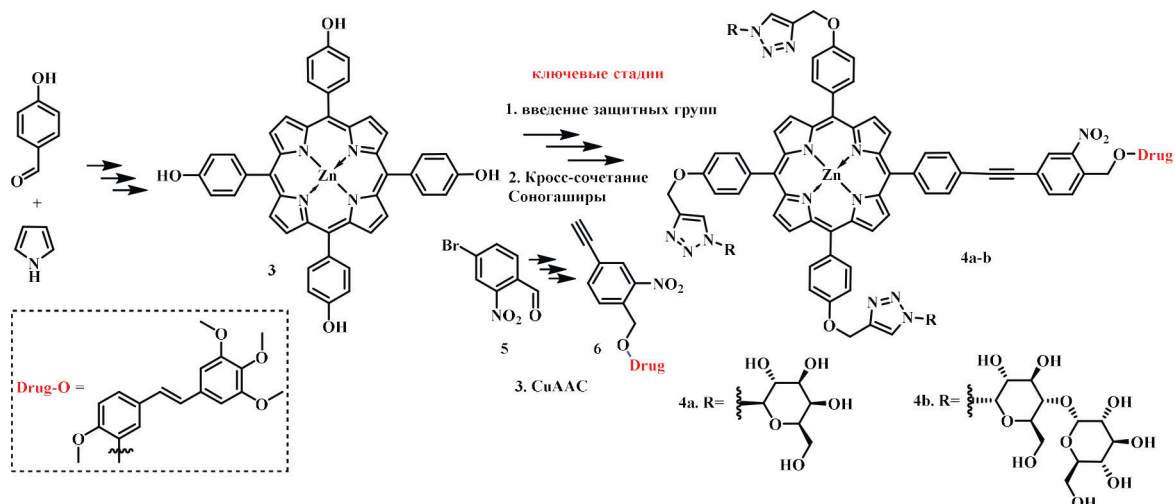


Схема 1.

сибилизатора (Ps) и химиопрепарата соединены фоторасщепляемым линкером на основе *o*-нитробензильной группы, что может позволить осуществление контролируемого УФ-светом (365 нм) распада гибрида на самостоятельные активные фрагменты внутри клетки. Таким образом, возможно активировать одновременно и фотодинамическое действие, и химиотерапевтическое. Еще одним достоинством созданного конъюгата является использование УФ-света для увеличения токсичности *транс*-комбретастина А-4 **1**, который при этом изомеризуется в клинически активную *цис*-форму **2** [2], что позволит использовать меньшую дозу лекарства для достижения терапевтического эффекта.

Фотосенсибилизатор был получен из симметричного тетраарилпорфирина типа А4, который затем был модифицирован в несимметричный

АЗВ порфирин, способный к функционализации химиотерапевтическим фрагментом, связанным с линкером (схема 1). Поскольку сами порфириновые фотосенсибилизаторы являются достаточно гидрофобными, были введены также углеводные фрагменты, увеличивающие гидрофильность всего гибридного конъюгата [3]. Для полученных соединений были зарегистрированы их фотофизические свойства: спектры поглощения и флуоресценции, определен квантовый выход флуоресценции и образования синглетного кислорода, а также была подобрана оптимальная система для фоторасщепления. Таким образом, синтезированные гибридные молекулы могут стать перспективными агентами для комбинированной противоопухолевой терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10230).

Список литературы

1. Kuzmina N. S., Otvagin V. F., Maleev A. A., Urazaeva M. A., Nyuchev A. V., Ignatov S. K., Gavryushin A. E., Fedorov A. Y. // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2022. – V. 433. – P. 114138.2.
2. Scherer K. M., Bisby R. H., Botchway S. W., Hadfield J. A., Parker A. W. // *J. Biomed. Opt.*, 2015. – V. 20 (5). – P. 051004-1–051004-6.
3. S. Singh, A. Aggarwal, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, G. Arianna, K. Tiwari, C. M. Drain // *Chemical Reviews*, 2015. – V. 115. – P. 10261–10306.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРОЕНИЯ ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ 4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЯМР ^1H СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. С. Лакина, А. С. Романченко
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Кукушкин

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, lakina.2016@mail.ru*

Известен обширный спектр соединений пиразольного ряда обладающих различными полезными свойствами, которые применяются в различных сферах. Например, соединения на основе пиразолов обладают биологической активностью и используются как лекарственные средства или известен ряд пиразолов применяемых в качестве связующего модификатора полимеризации. Поэтому фундаментальные исследования, связанные с разработкой новых ранее недоступных соединений ряда пиразола, являются актуальными и важными [1–2].

В свою очередь соединения, включающие пиридиновый заместитель, показали себя ценными препаратами против бактериальных заболеваний, например туберкулеза [2]. Таким образом, синтез пиразолов с пиридиновым циклом может расширить область применения 4-нитрозопиразолов [3]. Кроме того 4-нитрозопиразолы содержащие пиридиновый фрагмент достаточно мало изучены в настоящее время.

Для полученного нами 3-метил-4-нитрозо-5-(пиридин-4-ил)-1-аминопиразола из 3-метил-1-(пиридин-4-ил)-2-нитрозо-1,3-пропантриона действием гидразин гидрата изучили возможность электрофильного аминирования по атому азота пиразольного ядра (рис. 1). Одна-

ко тонкого строения впервые полученного соединения ЯМР ^1H спектроскопией до настоящего времени доказано не было.

Целью нашей работы стало являться доказательство строения впервые синтезированного 3-метил-4-нитрозо-5-(пиридин-4-ил)-1-аминопиразола с помощью использования протонного ядерного магнитного резонанса [4]. Регистрацию спектра мы осуществляли на приборе Bruker Avance III 600, в среде $\text{DMSO}-d_6$, с применением тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

На ЯМР ^1H спектре 3-метил-4-нитрозо-5-(пиридин-4-ил)-1-аминопиразола в слабом поле с хим.сдвигом 8,83–8,28 м.д. наблюдаются сигналы четырех протонов ароматического кольца пиридина в виде мультиплета. В более сильной области с хим.сдвигом 1,14 характерен сигнал трех протонов метильного заместителя пиразольного кольца. Это можно объяснить большим стягиванием электронной плотности на атоме азота пиразольного кольца. В области слабого поля с хим. сдвигом 7,22 м. д. наблюдаются уширенный сигнал двух протонов амино группы пиразольного кольца [5].

Таким образом, тонкое строение 3-метил-4-нитрозо-5-(пиридин-4-ил)-1-аминопиразо-

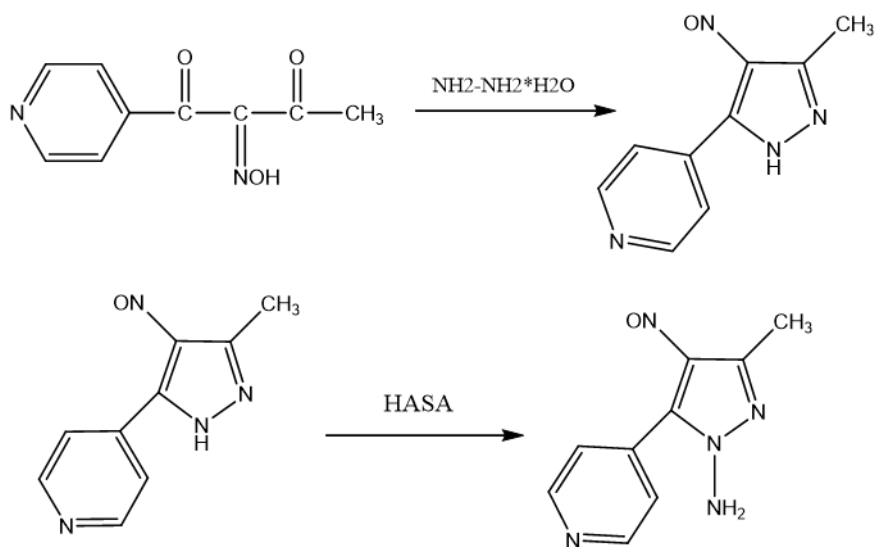


Рис. 1. Синтез 3-метил-4-нитрозо-5-(пиридин-4-ил)-1-аминопиразола

ла было доказано с помощью ЯМР ^1H спектроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Краевого фонда науки и ООО

«Красресурс 24» в рамках научного проекта № 2022052708731.

Список литературы

1. Ефимов Е. В. Синтез новых нитрозо- и аминопиразолов, исследование их строения, свойств и поиск областей применения: дис. Органическая химия наук: 02.03.03. – Томск, 2019. – 21 с.
2. Машиковский М. Д. Лекарственные средства [Текст]: Пособие по фармакологии для врачей. Том 2 / М. Д. Машиковский. – М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2002. – 608 с.
3. Биологическая активность производных аминопиразолов / Ефимов В. В., Андреева А. В., Бобров П. С. и др. // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения, СибГАУ, 2016. – Т. 2. – С. 7–10.
4. Кукушкин А. А. Синтез 4-нитрозопиразолов, содержащих β -пиридиновый фрагмент [Текст] / А. А. Кукушкин, Е. В. Роот, Е. В. Гончаров, Г. А. Субоч // всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь, наука и инновации» Махачкала, 2009.
5. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильвестейн, Г. Басслер, Т. Моррил; под общ. ред. А. А. Мальцева. – Москва: Изд-во «МИР», 1977. – 588 с. – Текст: непосредственный.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ

А. А. Ларин, Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, roby3@mail.com

В последнее время одним из актуальных направлений исследований является разработка эффективных методов получения энергоемких материалов [1], включая синтез гетероциклических систем, содержащих комбинацию фуроксанового цикла с другими высокоэнтальпийными азолами, обогащенными эксплозофорными группировками, а также получение солей на их основе. Фуроксанный цикл привлекает внимание из-за высокой энтальпии образования, высокой плотности и наличия в составе молекулы двух активных атомов кислорода, поэтому он широко исследуется как компонент различных энергоемких структур.

В настоящей работе для получения стабильных энергоемких солей фуроксансодержащих структур в качестве анионных компонентов был разработан метод получения 1,2,4-триазилил- и тетразолилфуроксанов в комбинации с дополнительными эксплозофорными группировками. Для получения искоемых солей тетразолилфу-

роксана мы решили использовать двухступенчатый метатезис катионов из доступных аммонийных солей тетразолилфуроксанов: вначале заменить катион аммония на катион серебра, а затем взаимодействием этих солей с гидрохлоридами соответствующих оснований получить соли с высокоазотными катионами (схема 1).

Для получения соответствующих солей (1,2,4-триазилил)фуроксанов были выбраны доступные цианофуроксаны. На основе последовательной функционализации нитрильной группы были получены амидразонилфуроксаны и затем взаимодействием с ортоэфиром синтезированы свободные 1,2,4-триазилилфуроксаны. Через ранее упомянутый метатезис катионов удалось выделить серебряную соли и получить серию солей с высокоазотными основаниями, в том числе с бициклическими катионами, а также аммонийную соль, содержащую комбинацию фуроксанового, 1,2,4-триазольного и тетразольного циклов (схема 2).

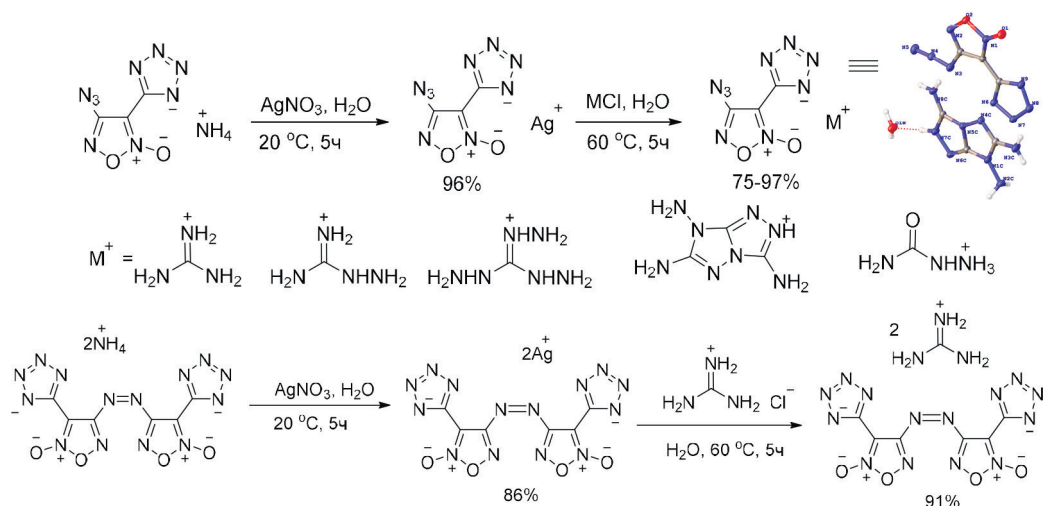


Схема 1. Синтез энергоемких солей тетразолилфуроксанов с высокоазотными катионами

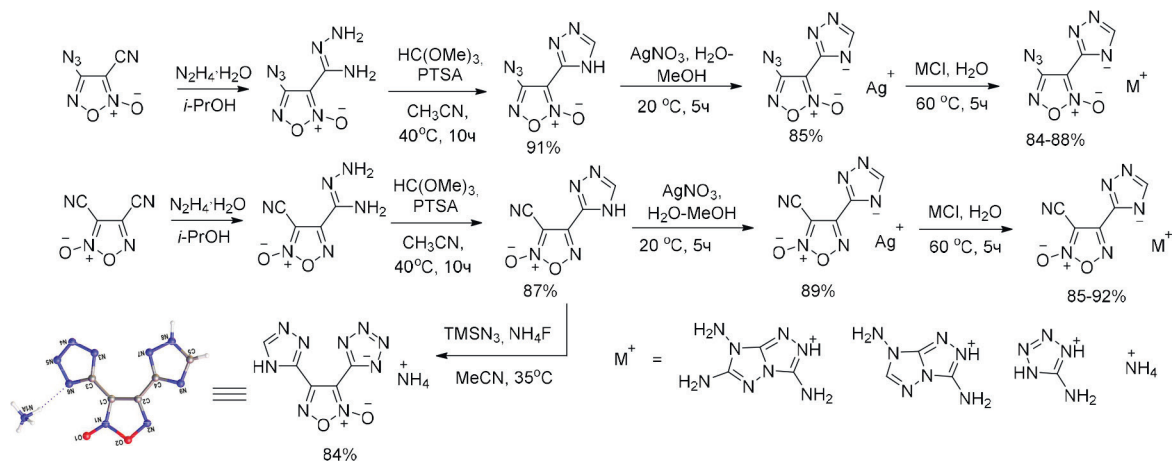


Схема 2. Синтез энергоемких солей 1,2,4-триазолилфуроксанов с высокоазотными катионами

Для всех синтезированных солей была проведена комплексная оценка их физико-химических и специальных свойств (плотность, термическая стабильность, чувствительность к механическим воздействиям), а также рассчи-

таны их детонационные параметры. Среди синтезированных высокоазотных солей некоторые представители сравнимы с тетранитратопентаэритритом (PETN) и азидом свинца (LA).

Список литературы

1. Larin A. A., Fershtat L. L. *Energetic heterocyclic N-oxides: synthesis and performance* // *Mendelev Communications*, 2022. – V. 32. – № 6. – P. 703–713.

СИНТЕЗ ПРОПИЛОВОГО ЭФИРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Леванькова, О. В. Левченко

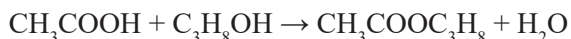
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Хабибрахманова

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Мironова 5, chemicaluniversity@mail.ru

На современном этапе развития химической промышленности во многих технологиях в качестве растворителей применяются сложные эфиры уксусной кислоты, в частности пропилацетат [1]. Такие растворители используются, например, при производстве лакокрасочной продукции. Использование пропилацетата с органическими растворителями позволяет добиться выравнивания лакокрасочных покрытий.

Из-за обладания ароматическим фруктовым запахом груши пропилацетат может применяться в пищевой и парфюмерной промышленности, входит в состав аэрозолей и средств личной гигиены. Однако пропилацетат ввиду малой доступности пропанола относительно редко используется в кондитерской и косметическо-парфюмерной промышленности (как пищевой ароматизатор и парфюмерная отдушка), в отличие от других ацетатов [2, 3].

Целью исследования было получение пропилового эфира уксусной кислоты в присутствии катализатора. Синтез пропилацетата осуществляли путем прямой этерификацией уксусной кислоты пропанолом:



В ходе экспериментов использовались три различных вида катализатора:

- концентрированная серная кислота.
- мелкозернистый сульфокатионитный КУ-2;
- Amberlyst.

Первыми катализаторами, используемыми для этерификации, были минеральные кислоты, в частности серная кислота.

Гетерогенные катализаторы КУ-2 и Amberlyst представляют собой сильноокислотные макропористые катиониты, которые содержат в себе в качестве функциональной группы – сульфогруппу. Они обладают высокой обменной емкостью, физической и химической стабильностью.

В результате проведенных исследований была установлена зависимость выхода эфира от характеристик катализаторов. Установлен наиболее эффективный катализатор, а также условия для синтеза пропилацетата, которые являются наиболее оптимальными.

Продукты синтеза и анализ состава фракций подвергали газохроматографическому анализу методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» при следующих оптимальных условиях [4]:

- на капиллярной колонке с фазой – диметилполисилоксан (длина колонки – 100 м, внутр. диаметр – 0,25 мм, толщина пленки – 0,5 мкм);
- температура термостата колонок начальная – 105 °С;
- температура термостата колонок конечная – 150 °С;
- скорость повышения температуры – 5 °С в мин;
- температура детектора – 150 °С;
- температура испарителей – 180 °С;
- расход газа-носителя (гелия) – 50 мл/мин;
- объем вводимой пробы – 2 мкл [4].

Таблица 1. Результаты

№ опыта	Отгон пропилацетата при t = 100–104 °С	Качество пропилацетата		Теоретический выход пропилацетата	Практический выход пропилацетата
		Коэффициент рефракции	Массовая доля пропилацетата		
1	24,8502 гр.	1,3844	99,554 %	40,25 гр.	61,46 %
2	25,0922 гр.	1,3840	98,876 %	40,25 гр.	61,64 %
3	20,9157 гр.	1,3840	93,651 %	40,25 гр.	48,66 %

Список литературы

1. Сироткина Н. Н., Моляк Л. И. Газохроматографическое определение пропилацетата в воздухе // *Гигиена и санитария*, 1981, Июль. – С. 46–47.
2. Мураткызы Л., Абилбек Ж. А., Тапалова А. С. и др. Микроволновая активация в синтезе пропилацетата // *Наука современности – 2015: сборник материалов международной научной конференции*, Москва, 29–30 января 2015 года / Под редакцией П. М. Саламахиной, А. Н. Квитко, Н. А. Алексеевой, М. Т. Луценко, В. Е. Шинкевича. – М.: Международный центр научно-исследовательских проектов, 2015. – С. 46–50.
3. СанПИН 2.3.2.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Минздрав России, 2003. – 417 с.
4. Саримсакова Н. С., Файзуллаев Н. И., Бакиева Х. А. Механизм и кинетика реакции получения этилового эфира из уксусной кислоты // *Universum: технические науки*, 2021. – № 5–4 (86). – С. 103–108.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИАРИЛИОДОНИЙ КАРБОКСИЛАТОВ

А. И. Леднева, А. Д. Раджабов

Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30

Невалентные взаимодействия привлекают интерес в различных областях химии. Одним из видов невалентных взаимодействий являются галогенные связи (ГС), которые образуются между положительно заряженной областью на атоме галогена вдоль сигма связи и отрицательно заряженной в том же или другом молекулярном объекте. Данный вид взаимодействий является более направленным и сильным по сравнению с водородными связями (ВС). Галогенные связи активно используются для конструирования нанопористых поглощающих материалов, в органическом катализе, механосинтезе и темплат-

ном синтезе [1]. В последнее время, галогенные связи вызывают интерес исследователей для построения невалентносвязанных органических каркасов (nCOFs) [2]. В основном, строительными блоками для таких систем являются моновалентные иод производные, иодалканы и/или иодарены которые выступают в качестве доноров галогенных связей.

В последнее время исследователи выделяют диарилиодониевые соли среди всего множества строительных блоков для сборки невалентно-связанных органических каркасов. Диарилиодониевые соли представляют боль-

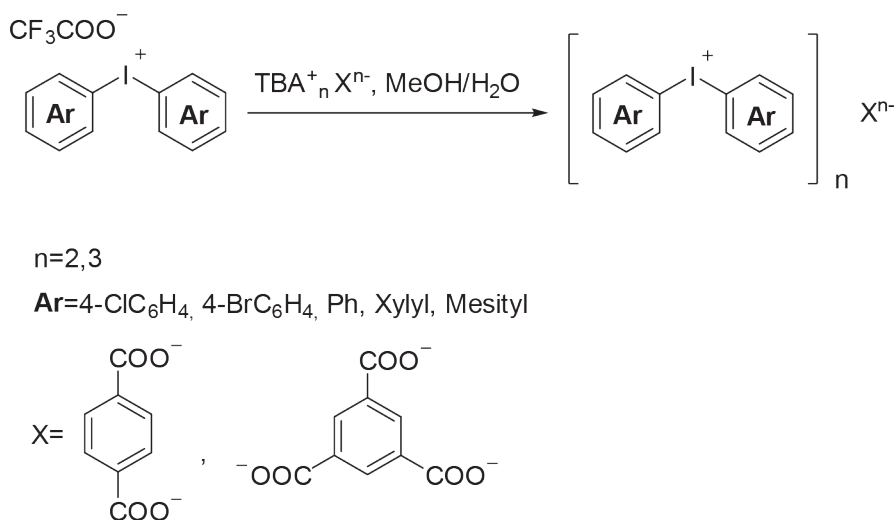


Схема 1. Получение диарилиодоний терефталатов и тримезатов

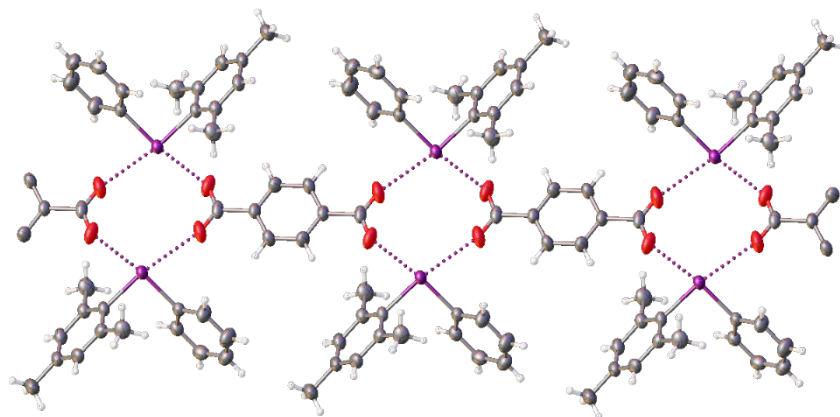


Рис. 1. Кристаллическая структура фенил(2,4,6-триметилфенил)иодоний терефталата

шой интерес, т. к. обладают рядом уникальных свойств. Одним из этих свойств является возможность образования двух галогенных связей одним атомом иода, что может значительно усложнить картину супрамолекулярной сборки. Наряду с катионной диарилиодониевой частью молекулы на супрамолекулярную сборку также влияет анион. Влияние геометрии аниона, природы групп-акцепторов галогенных связей и т. д. на супрамолекулярную сборку малоизучено. В данной работе мы сконцентрировались на синтезе и изучении кристаллических сборок диарилиодоний поликарбоксилатов.

В ходе выполнения данной работы были впервые получены представленные на схеме 1 диарилиодоний терефталаты и диарилиодоний тримезаты. Синтез проводился по уже известным методам анионного обмена [3]. Выходы

данных соединений варьируются от хороших до количественных 76–100 %. Структура полученных соединений доказана с помощью современных методов физико-химического анализа. Кристаллы соединений были получены путем сокристаллизации диарилиодоний трифторацетатов с тетрабутиламмониевыми солями поликарбоксилатов.

Кристаллы полученных соединений были исследованы методом рентгеновской дифракции (Рисунок 1). Кристаллическая структура большинства диарилиодоний терефталатов показала образование 1D полимерных цепочек. В свою очередь диарилиодоний тримезаты образуют 2D слой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 21-73-00148 и проекта Мега-грант № 075-15-2021-585.

Список литературы

1. Cavallo G. et al. *The Halogen Bond* // *Chem Rev.*, 2016. – Vol. 116. – № 4. – P. 2478–2601.
2. Soldatova N. S. et al. *Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks* // *Chem Sci.*, 2022. – Vol. 13. – № 19. – P. 5650–5658.
3. Soldatova N. S. et al. *Controlled Halogen-Bond-Involving Assembly of Double-σ-Hole-Donating Diaryliodonium Cations and Ditopic Arene Sulfonates* // *Cryst Growth Des.*, 2022.

ПРЕВРАЩЕНИЯ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И В ЕЕ ОТСУТСТВИИ

Ц. Ли^{1,2}, В. И. Краснов², Е. В. Карпова², И. К. Шундрин², И. Ю. Багрянская², Г. А. Селиванова²

Научный руководитель – к.х.н., доцент НИОХ СО РАН Г. А. Селиванова

¹Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
630090, Россия, Новосибирск, Лаврентьева, 9, t.li10@g.nsu.ru

Азагетероциклические соединения давно и широко используются в различных областях человеческой деятельности. Современные методы функционально ориентированного синтеза используются как для улучшения полезных свойств известных соединений, так и для получения новых соединений с перспективными характеристиками для практического использования. Настоящая работа посвящена получению несимметрично фторированных 2,2'-би-1*H*-бензимидазолов на основе бензимидазол-2-карбоновой кислоты (БИК) и фторированных о-фенилендиаминов (о-ФДА).

Стратегия синтеза заключалась в получении БИК и нагревании ее со фторированными о-ФДА в полифосфорной кислоте (ПФК) при 180 °С 3 ч. Полученные 2,2'-би-1*H*-бензимидазолы охарактеризованы спектральными методами и изучены термические свойства соединений выделенных в индивидуальном виде. Установлено, что образование фторированных 2,2'-бибензимидазолов конкурирует с образованием фторированных 2,3-диаминофеназинов. При наличии атомов фтора в исходном о-ФДА одновременно в положениях 4 и 5 образование названных продуктов сопровождается дефторированием, приводя к менее фторированным 2,2'-бибензимидазолам и

2,3-диаминофеназином. Изучены превращения фторированных о-ФДА в ПФК при 160 °С за 3 ч в отсутствие БИК, приводящие во всех случаях только к 2,3-диаминофеназинам и их менее фторированным аналогам.

Полагаем, что существуют три пути превращения о-ФДА при нагревании в ПФК: о-ФДА реагируют с БИК с образованием 2,2'-бибензимидазолов; без участия БИК образуются 2,3-диаминофеназины; гидродефторирование исходных о-ФДА, содержащих атомы фтора одновременно в положениях 4 и 5, приводящего к менее фторированным о-ФДА, которые далее дают соответствующие 2,2'-бибензимидазолы и 2,3-диаминофеназины. Поскольку образуются соединения близкого строения и невозможности их хроматографического разделения, они были охарактеризованы данными ЯМР (¹H, ¹⁹F) и хроматомасс спектроскопии.

Поэтому для подтверждения строения 2,3-диаминофеназинов их синтезировали другим способом.

При незначительном изменении литературной методики [1] окислением фторированных о-фенилендиаминов с использованием FeCl₃ в воде в присутствии HCl был получен ряд фторированных 2,3-диаминофеназинов (8 примеров).

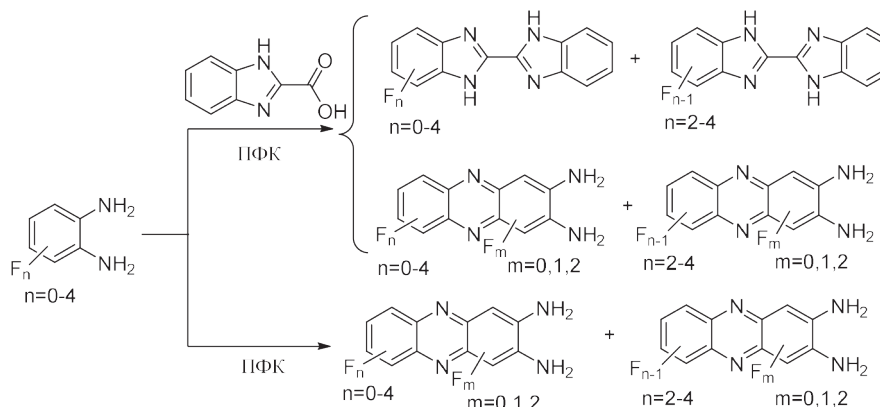


Схема 1.

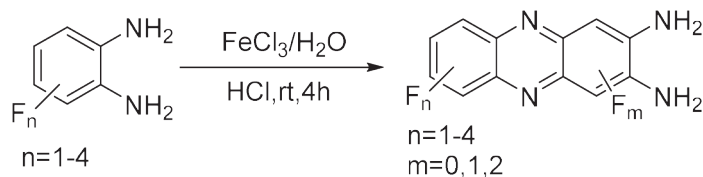


Схема 2.

Феназины и их производные являются важными и универсальными строительными блоками для производства промышленных красителей, флуоресцентных или электроактивных маркеров в биологических системах, антибиотиков и противораковых средств, материалов

для OLED и твердотельных носителей памяти, и др. Таким образом, существует необходимость в разработке эффективных протоколов для синтеза этих важных строительных блоков, что определяет актуальность данной работы.

Список литературы

1. Abdolmaleki A. Malek-Ahmadi S. // *Can. J. Chem.*, 2011. – V. 89. – № 10. – P. 1202–1206.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ГИДРОКСИФЕНИЛ(АРИЛ)ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ БЕТАИНОВ

А. В. Люляев, И. А. Миронова

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШХБМТ М. С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avl55@tpu.ru

Диарилиодониевые соли в настоящий момент активно исследуются из-за их высокой эффективности в реакциях арилирования, что позволяет синтезировать целевые продукты в мягких условиях и в отсутствие неэкологичных и дорогостоящих металлических катализаторов [1–3]. Также рассматриваемые соединения поливалентного иода эффективны в реакциях внутримолекулярного переноса арильной группы, образования простых диарилловых эфиров, нуклеофильного замещения и фторирования [4–6].

Целевые диарилиодониевые соли получают при взаимодействии арилбороновой кислоты с избытком 2-метокси- или 3-ацетокси-(ди-ацетокси-иодо)бензола и эфиром трифторида бора в мягких условиях. Далее реакционная масса обрабатывается желаемой кислотой или её натриевой солью для получения целевых диарилиодониевых солей, которые в последствии промываются дистиллированной водой и диэтиловым эфиром с выходом 7–82 %.

Для получения целевых бетаинов с выходом 50–95 % исходные иодониевые соли обрабатываются избытком основания, однако последую-

щая обработка продукта и попытки выделения с высокой вероятностью приводят к разрушению бетаина и образованию побочных продуктов, в числе которых – 2- и 3-арилокси-иодбензолы, соответствующие фенолы и иодфенолы.

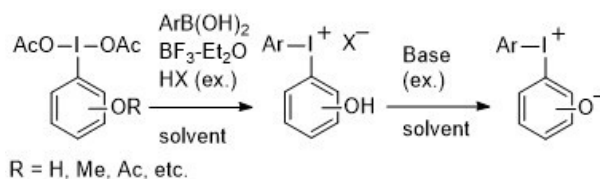


Схема 1. Синтез м- и о-гидроксифенил(арил)иодониевых солей и их бетаинов

Мы предлагаем синтез слабо изученного подкласса диарилиодониевых солей - цвиттер-ионных диарилиодониевых солей (бетаинов), которые представляют не только фундаментальный интерес для химиков, но также могут применяться в разнообразных превращениях. С целью доказательства структуры полученных иодониевых солей и их бетаинов были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии, а

также данные масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS).

Полученные бетаины могут быть использованы далее в классических для ряда превращениях с целью получения ценных продуктов и их дальнейшим использованием на нужды тонкого органического синтеза и фармацевтической промышленности [2, 3, 5].

Также данные соединения могут быть использованы в химии материалов в качестве аналогов металлоорганических каркасов для хранения и трансфера различных веществ [1, 6, 7].

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20031).

Список литературы

1. Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Hypervalent iodine reagents and green chemistry // *Curr. Org. Synth.*, 2012. – Vol. 9. – № 2. – P. 247–272.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds // *Chem. Rev.*, 2016. – Vol. 116. – № 5. – P. 3328–3435.
3. Aradi K. et al. Diaryliodonium salts in organic syntheses: a useful compound class for novel arylation strategies // *Synlett.*, 2016. – Vol. 27. – № 10. – P. 1456–1485.
4. Sadek O., Perrin D. M., Gras E. Unsymmetrical diaryliodonium phenyltrifluoroborate salts: Synthesis, structure and fluorination // *J. Fluorine Chem.*, 2019. – Vol. 222. – P. 68–74.
5. Chen H., Han J., Wang L. Intramolecular Aryl Migration of Diaryliodonium Salts: Access to ortho-Iodo Diaryl Ethers // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018. – Vol. 57. – № 38. – P. 12313–12317.
6. Peng X. et al. Recent Progress in Cyclic Aryliodonium Chemistry: Syntheses and Applications // *Chem. Rev.*, 2023.
7. Soldatova N. S. et al. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // *Chem. Sci.*, 2022. – Vol. 13. – № 19. – P. 5650–5658.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu (I), Zn (II) И Mn (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНАНТРОЛИНА

Ю. А. Малахова^{1,2}, А. С. Березин¹, В. А. Санникова³, И. Р. Филиппов³, Е. А. Якуш⁴
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. К. А. Виноградова¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 3

²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН
ул. Институтская, 3

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 9

⁴Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова 1

Изобретение органических светодиодов в конце XX века оказалось настолько успешным, что у этой технологии до сих пор есть огромный потенциал. Данное исследование направлено на поиск новых люминесцентных материалов на основе доступных d-металлов (медь, цинк, марганец) и производных 2,3-замещенных пиразоло[1,5-a][1,10]фенантролинов (Схема 1).

В работе представлен синтез серии моно- и гетерометаллических комплексов меди (I), марганца (II) и цинка (II) с новыми замещенными пиразоло[1,5-a][1,10]фенантролинами, их характеристика различными физико-химическими

методами и исследование фотолюминесцентных свойств в твердом состоянии и в растворе.

Фотолюминесцентные свойства полученных монометаллических комплексов (Схема 1) и соединений Li были исследованы в твердом состоянии в температурном диапазоне 77–300 К. Координационное соединение $[Mn(L^1)_3](ClO_4)_2$ проявляет эмиссию, незначительно зависящую от энергии возбуждения. При возбуждении светом с длиной волны 395 нм, максимум эмиссии находится при 510–515 нм в зависимости от температуры. При возбуждении на 430 нм, соединение проявляет люминесценцию с максимумом

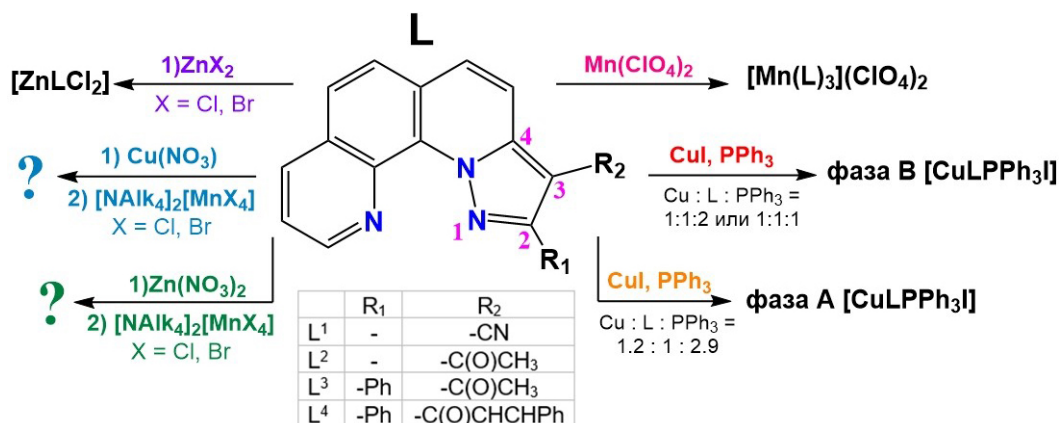


Схема 1. Получение моно- и гетерометаллических комплексов на основе пиазола[1,5-а][1,10]фенантролинов

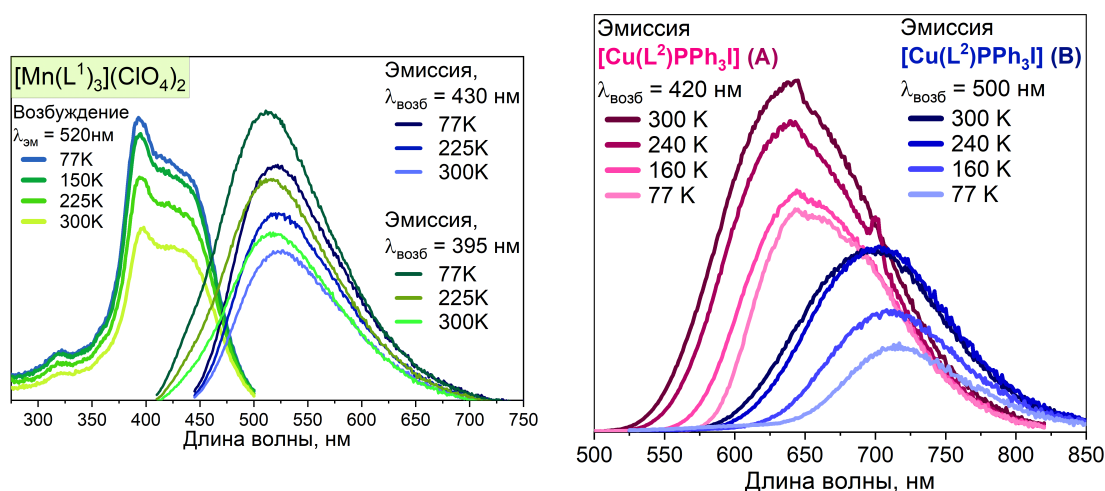


Рис. 1. Слева – спектры возбуждения и люминесценции комплексного соединения $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3](\text{ClO}_4)_2$ в зависимости от температуры; справа – спектры эмиссии люминесцентных полиморфов соединения $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{PPh}_3\text{I}]$

мом при 520–525 нм. Большая ширина спектров эмиссии приводит к тому, что цвет излучения воспринимается глазом как бело-бирюзовый.

Соединение $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{PPh}_3\text{I}]$ обладает люминесцентным полиморфизмом. В зависимости от кристаллической упаковки вещества, соедине-

ние может обладать оранжевой эмиссией с максимумом при 640 нм или красной с максимумом при 700 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-73-00255.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИАЛИЛХЛОРИДА С НЕЗАЩИЩЕННОЙ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В РЕАКЦИЯХ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

З. З. Мамиргова, Л. О. Кононов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, zarina_96@list.ru

Сиаловые кислоты представляют собой класс девятиуглеродных сахаров, которые в избытке содержатся в гликопротеинах и гли-

колипидах, а также в олигосахаридах молока, в некоторых поверхностных гликанах микроорганизмов. Будучи широко распространенными

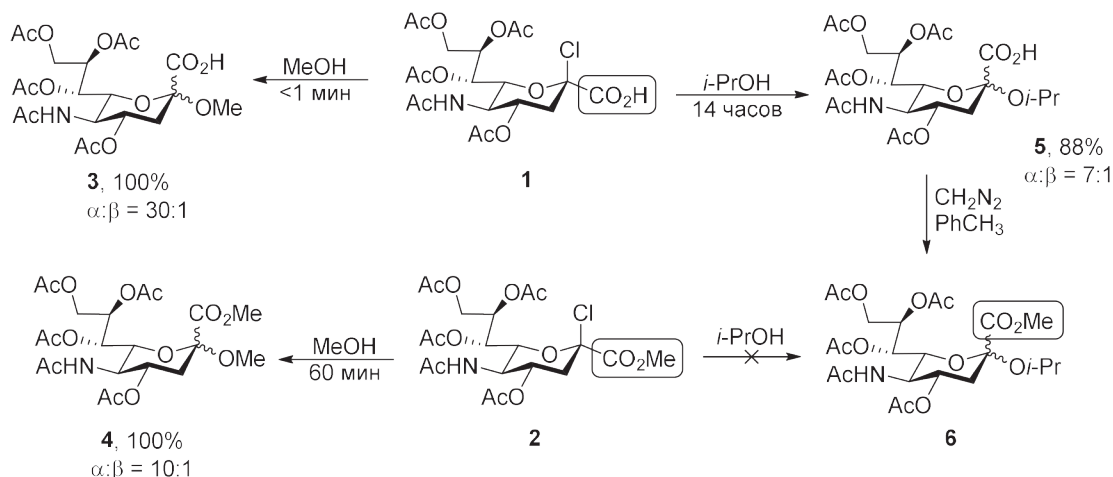


Схема 1. Примеры реакций сиалилхлоридов **1** и **2** с простыми спиртами; превращение карбоксильной группы в сложноэфирную

в клетках позвоночных, сиаловые кислоты выполняют множество функций, обусловленных наличием отрицательного заряда, таких как регуляция межклеточных взаимодействий, стабилизация белка, связывание и транспорт ионов. Учитывая вышеизложенное, естественно, что сиаловые кислоты представляют интерес для области фармакологии и биохимии [1].

На сегодняшний день накоплено немало знаний о химической модификации производных сиаловых кислот [2], причем подавляющее большинство результатов связано с использованием производных метилового эфира *N*-ацетилнейраминовой кислоты, тогда как упоминаний о производных самой кислоты довольно мало [3–5]. Обычно авторы синтетических работ по умолчанию переводят карбоксильную функциональную группу в метиловый эфир не объясняя, почему они это делают. Можно предположить, что карбоксильная группа в молекуле защищенного сахара просто не очень удобна, т. к. усложняет хроматографическую очистку (вещества с карбоксильной группой требуют индивидуального подбора элюентов) и экстракцию, при которой данное вещество будет заметно растворимо как в воде, так и в органических растворителях.

Мы решили восполнить этот пробел и сравнили реакционную способность хлорида *N*-ацетилнейраминовой кислоты **1** и его сложноэфирного аналога **2** (схема 1). Оказалось,

что карбоксильное производное **1** в отсутствие промотора реагирует с метанолом практически мгновенно (< 1 мин) [5], со вторичным изопропиловым спиртом за ночь, в то время как сложноэфирное производное **2** реагирует с метанолом за 60 мин [5], а с изопропиловым спиртом в отсутствие промотора не реагирует вовсе (схема 1).

Эти экспериментальные данные дают основания полагать, что именно производные *N*-ацетилнейраминовой кислоты, а не ее сложноэфирных аналогов стоит вводить в реакции гликозилирования, где в качестве гликозил-акцептора могут выступать не только простые спирты, но и другие углеводы, а также фенолы.

Кроме того, как уже было сказано ранее, карбоксильная группа благодаря наличию отрицательного заряда выполняет ряд важных функций в живых организмах, а это значит, что продукты гликозилирования с участием сиалил-доноров, несущих карбоксильную группу, можно будет использовать в экспериментах в живых системах, где они будут максимально приближены к природным аналогам. Если же все-таки полученные гликозиды необходимо будет использовать для дальнейших химических манипуляций, то карбоксильную группу можно легко и количественно превратить в сложный эфир, используя реакцию с диазометаном (схема 1) [6].

Список литературы

1. Varki A., X. Chen X. // *ACS Chemical Biology*, 2010. – V. 5. – № 2. – P. 163–176.
2. De Meo C., Jones B.T. // *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 2018. – V. 75. – P. 215–316.

3. Meindl P., Tuppy H. // *Monatsh. Chem.*, 1965. – V. 96. – № 3. – P. 802–815.
4. Okamoto K., Goto T. // *Tetrahedron*, 1990. – V. 46. – № 17. – P. 5835–5857.
5. Kononov L. O., Magnusson G. // *Acta Chem. Scand.*, 1998. – V. 52. – № 1. – P. 141–144.
6. Arndt F. // *Org. Synth.*, 1935. – V. 15. – P. 3.

СИНТЕЗ 1-АЛКИЛ-7-НИТРО-5-ФЕНИЛ-3-ПРОПОКСИ-1,3-ДИГИДРО-2H-БЕНЗО[е][1,4]ДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

А. К. Маношкина, В. И. Павловский

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pavlovsky@tpu.ru

Производные 1,4-бензодиазепинов нашли широкое применение в медицинской практике с конца 1960-х годов благодаря обнаруженным транквилизирующим свойствам [1, 2]. В результате активного изучения данного ряда веществ были обнаружены и внедрены в медицинскую практику более 50 субстанций обладающие снотворным, противосудорожным, миорелаксантным, анксиолитическим, анорексигенным, ноотропным и анальгетическим действием.

Такое разнообразие фармакологической активности обусловлено тем, что производные 1,4-бензодиазепинов являются лигандами центральных и периферических бензодиазепиновых, холецистокининовых ССК₁ и ССК₂, брадикининовых и др. рецепторов [3–7].

В связи этим синтез новых производных 1,4-бензодиазепинов способствует к расширению спектра фармакологической активности данных соединений, как потенциальных лекарственных средств.

Целью данной работы выступал синтез новых производных 1,4-бензодиазепинов, на основе 7-нитро-5-фенил-3-пропокси-1,3-дигидро-2H-бензо[е][1,4]дiazепин-2-она.

Синтез целевых соединения осуществлялся алкилированием 7-нитро-5-фенил-3-пропокси-1,3-дигидро-2H-бензо[е][1,4]дiazепин-2-она в ДМСО алкилгалогенидами в присутствии карбоната натрия и йодида калия по следующей схеме.

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского политехнического университета.

(Проект Приоритет-2030-НИП/ИЗ-009-0000-2023).

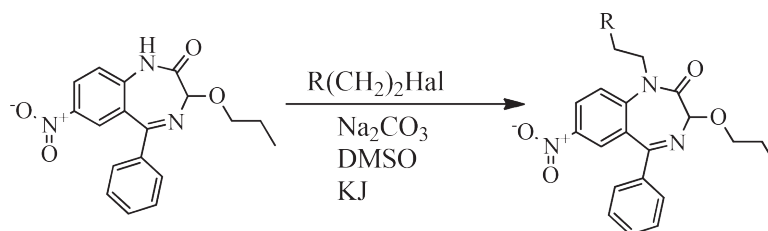


Рис. 1. Синтез, согласно предложенной методике

Список литературы

1. Воронина Т. А., Середенин С. Б. // *Экспериментальная и клиническая фармакология*, 2002. – Т. 65. – № 5. – С. 4–17.
2. Богатский А. В., Андронати С. А. *Транквилизаторы (1,4-бензодиазепины и родственные структуры)*. – Киев: Наук. думка, 1980. – 280 с.

3. Mark G., Bock R. M., DiPardo B. E., Evans K. E. // *J. Med. Chem.*, 1993. – 36. – 4276–4292.
4. Semple G., Ryder H., Rooker D. P. // *J. Med. Chem.*, 1997. – 40. – 331–341.
5. Offel M., Lattmann P., Singh H., Billington D. C., Bunprakob Y., Sattayasai J., Lattmann E. // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2006. – 339. – P. 163–173.
6. Wood M. R., Kim J. J., Han W. // *J. Med. Chem.*, 2003. – 46. – 803–1806.
7. Pavlovskij V. I., Khazanov V. A., Stankevich S. A. // *Russian Federation patent RU 2701557*, 2019.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

А. Е. Марков¹, М. М. Копырин¹, А. А. Дьяконов^{1,2}, А. Г. Туисов¹, Н. Н. Лазарева²

¹Федеральный Исследовательский Центр ЯНЦ СО РАН
Якутск, ул. Петровского, 2

²Северо-Восточный Федеральный Университет
Якутск, ул. Белинского, 58, aital.markov@gmail.com

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является одним из наиболее перспективных и современных полимерных материалов, обладающий уникальным комплексом физико-механических свойств, в частности, низким коэффициентом трения, высокой ударной вязкостью и стойкостью к истиранию [1].

Полученные изделия из СВМПЭ обладают высокой прочностью; они устойчивы к коррозионным средам и радиации; являются нетоксичными; обладают способностью сохранять свои механические свойства при сверхнизких температурах и пр. [2]. Перспективным направлением для создания высокомолекулярных композитов на основе СВМПЭ является армирование высокомолекулярными волокнами [3].

В данной работе представлены результаты физико-механических испытаний и структурного анализа композитов на основе СВМПЭ марки Ticona GUR 4022 с молекулярной массой более 5 млн. и различных армирующих наполнителей: ткань из базальтоволокна (БТ) марки БТ-11 (100) (Фабрика технических тканей, Россия) с поверхностной плотностью 351 г/м² и саржевым переплетением 5/3, стеклоткань (СТ) марки ТР-560-30А (100) (ПолоцкСтекловолокно, Беларусь) (ТУ 6-48-00205009-97-96) с поверхностной плотностью 560 г/м², толщина 0,45 ± 0,05 мм и саржевым переплетением 2/2 и углеткань (УТ) марки 2/2-1000-12К-400 (Препрег-СКМ, Россия) (ТУ 1916-038-38276489-2016) с плотностью 407 г/м² и саржевым переплетением 2/2.

Для создания прочного соединения между применяемыми материалами, на поверхность армирующих наполнителей наносили смесь праймера/адгезива Хемосил. Определение прочности при разрыве и относительного удлинения образцов проводили на испытательной машине Autograph (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре в соответствии со стандартом ISO 37-2020. Определение твердости композита осуществлялось твердомером модели TBP-D по стандарту ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85). На рисунке 1 приведены результаты испытания относительного удлинения и предела прочности исходного образца СВМПЭ и СВМПЭ с БТ, УТ и СТ предварительно обработанными Хемосилом.

На рисунке 1 б наблюдается снижение показателя относительного удлинения в 2 раза у композита с БТ. Увеличение показателей относительного удлинения у композитов с СТ и УТ предположительно объясняется тем, что Хемосил вытесняет замасливатель из тканей, что свою очередь приводит к «ломкости» волокон и снижению их сопротивления к растягивающим нагрузкам. Повышение предела прочности наблюдается только у образца с БТ по сравнению с исходным образцом СВМПЭ, и составило 28 %. Также, различие в результатах испытаний может зависеть от типа переплетения волокон армирующей ткани.

В таблице 1 представлены результаты твердости по Шор D образца СВМПЭ и СВМПЭ с предварительно обработанными Хемосилом БТ, УТ и СТ.

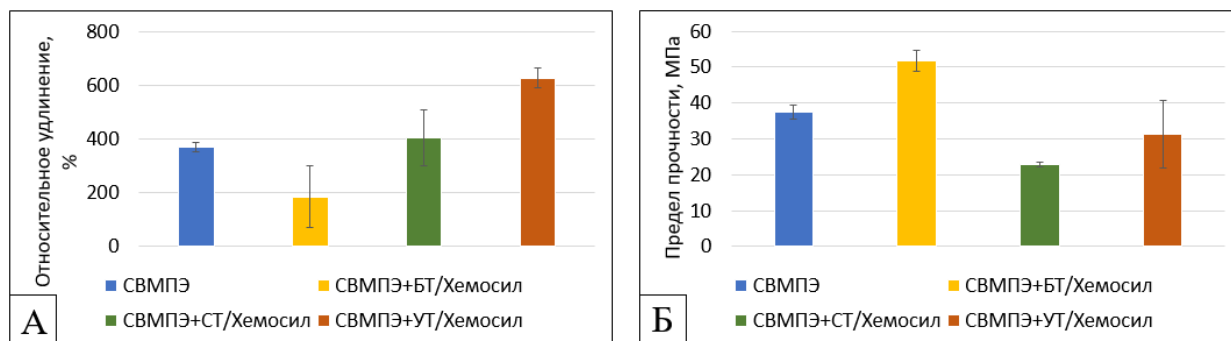


Рис. 1. Диаграммы относительного удлинения (а) и предела прочности (б) СВМПЭ, СВМПЭ БТ/Хемосил, СВМПЭ СТ/Хемосил и СВМПЭ УТ/Хемосил

Армирование СВМПЭ с предварительно обработанными высокомолекулярными тканями повышают твердость в ~2 раза. Повышение твердости может быть связано с тем, что Хемосил вступает в реакцию с полимерной матрицей и создает жесткий каркас на границе раздела фаз адгезив-субстрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации НИР по ГЗ № FSRG-2023–0010 и № FWRS-2022-0001.

Таблица 1. Твердость по Шор D образцов СВМПЭ, СВМПЭ БТ/Хемосил, СВМПЭ СТ/Хемосил и СВМПЭ УТ/Хемосил

Материал	Твердость по Шор D
СВМПЭ	35
СВМПЭ+БТ/Хемосил	64,8
СВМПЭ+СТ/Хемосил	65,7
СВМПЭ+УТ/Хемосил	61,2

Список литературы

1. Андреева И. Н. Веловская Е. В. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности*. – Ленинград: Химия, 1982. – 80 с.
2. Харьковская Е. М., Менделеев Д. И., Аулов В. А. [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 78–89.
3. Mahesh V., Joladarashi S., Kulkarni S. // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022. – № 35 (2). – P. 149–176.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ

В. В. Матвеевская

Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, matveevskayavv@mail.ru

Производные бензо-2,1,3-оксадиазола представляют большой интерес в качестве соединений, демонстрирующих яркую люминесценцию с высокими квантовыми выходами. Люминофоры на основе бензо-2,1,3-оксадиазола находят свое применение в качестве компонентов OLED устройств, а также сенсоров на широкий ряд аналитов, таких как катионы тяжелых металлов, нитроароматические соединения, антибиотики.

Кроме того, производные бензо-2,1,3-оксадиазола могут выступать в качестве стро-

ительных блоков для синтеза комплексных соединений, а также металл-органических координационных полимеров (МОКП) на их основе. Особый интерес привлекают МОКП на основе подобных лигандов-люминофоров, поскольку с помощью тонкой настройки структуры МОКП можно получать высокоэффективные селективные сенсоры на различные аналиты. В данной работе был получен ряд 4,6- и 4,7-бис(азолил) замещенных бензо-2,1,3-оксадиазолов (схема 1),

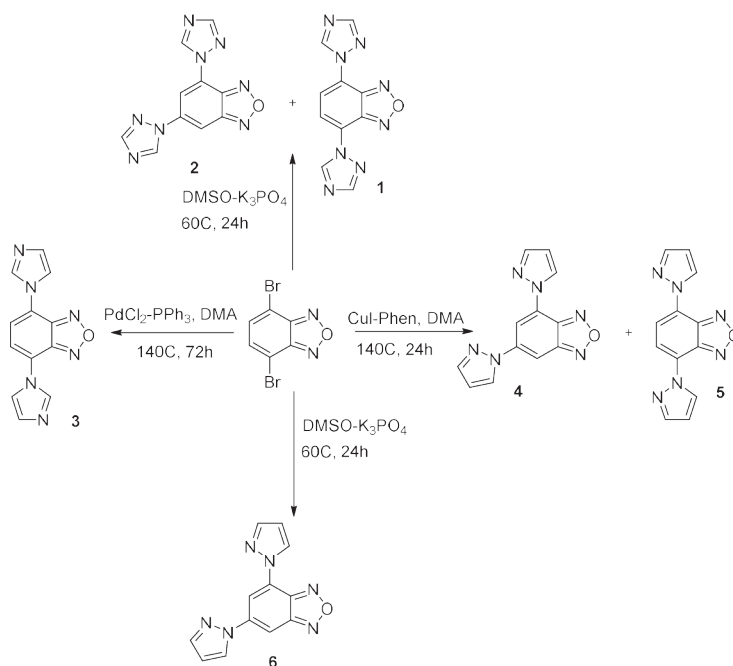


Схема 1. Синтез 4,6- и 4,7- бис(азолил)замещенных бензо-2,1,3-оксадиазолов

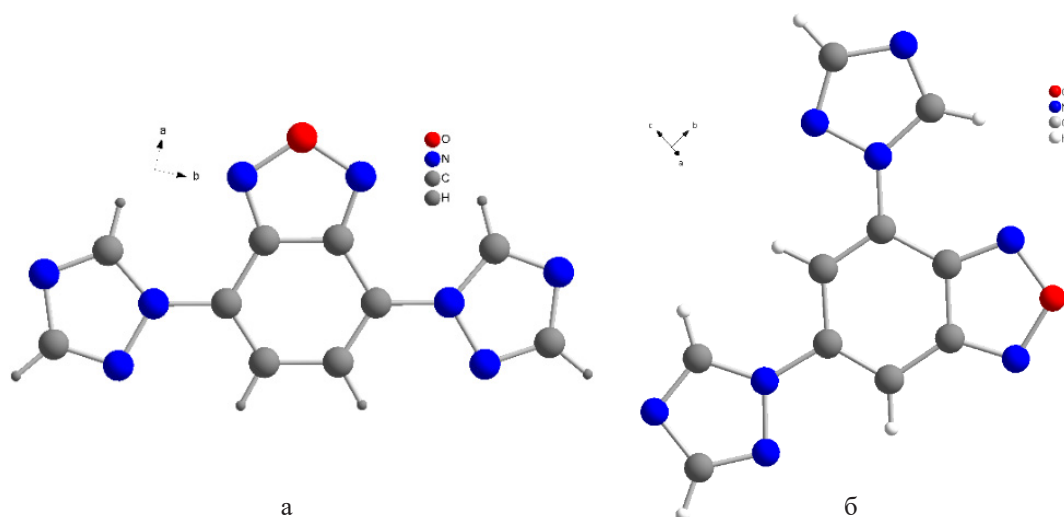


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений 1 (а) и 2 (б) по данным PCA

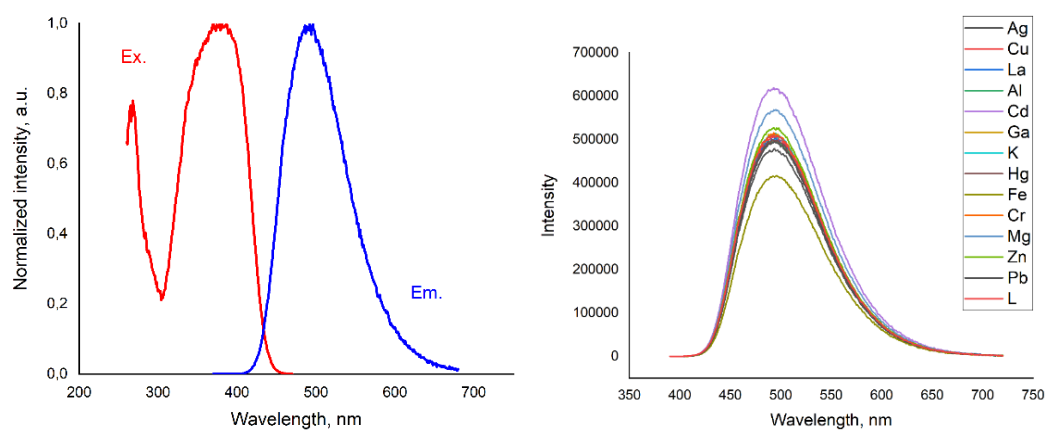


Рис. 2. Спектры люминесценции и люминесцентный отклик на присутствие металлов для соединения 1

а также исследованы их люминесцентные свойства.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, элементного анализа, строение дополнительно было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 1).

Для описанных в работе соединений были исследованы люминесцентные свойства. Было

показано, что все 4,7-замещенные продукты обладают яркой люминесценцией с максимумами полос в диапазоне 450–550 нм с высокими квантовыми выходами (до 80 %). Также нами был исследован люминесцентный отклик соединения **1** на присутствие различных металлов (Рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-43-00017).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, СОДЕРЖАЩИХ ИОДОНИЕВЫЙ ЦЕНТР В СТРУКТУРЕ ЛИГАНДОВ

Н. М. Метальникова, Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко
Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nmm12@tpu.ru

Иодониевые соли являются одним из наиболее распространённых классов соединений гипервалентного иода и находят широкое применение в различных областях химии [1, 2]. За счёт возможности образования невалентных взаимодействий и значительной направленности этих вторичных связей они представляют особый интерес в кристаллохимическом дизайне, образуя большое разнообразие супрамолекулярных

структур: тетрамеры [3] (Рис. 1а), бесконечные цепочки [4] (Рис. 1б) и, более того, пористые органические 3D-каркасы [5].

Однако другие аспекты их применения в кристаллохимии изучены крайне мало: так использование иодониевых солей в качестве лигандов в комплексах переходных металлов остаётся практически не исследованным [6], что во многом обусловлено их высокой реакционной

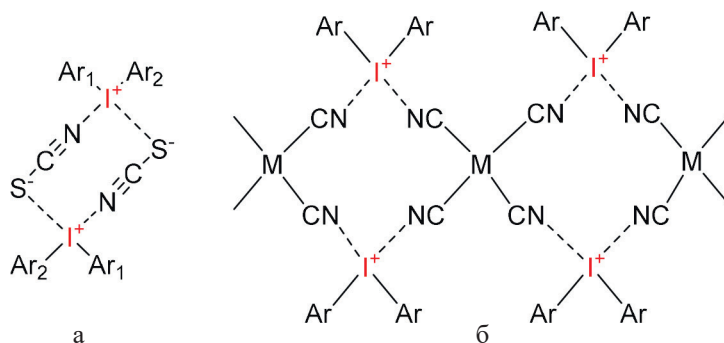


Рис. 1. Примеры супрамолекулярных структур, образуемых иодониевыми солями

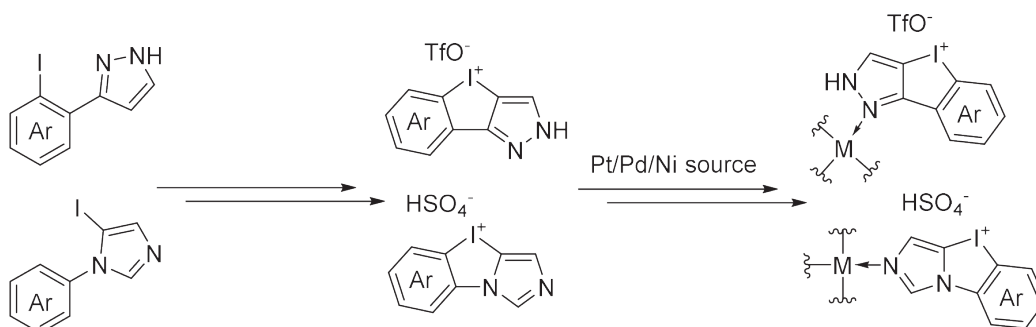


Рис. 2. Схема получения комплексов

способностью в металл-катализируемых превращениях и ограниченным доступом к иодониевым солям, содержащим дополнительные центры координации с атомами металлов, например, азот-содержащие гетероциклы.

Недавно нашей [7] и другими научными группами [8] были разработаны методы синтеза иодониевых солей, содержащих азо-гетероциклы, которые являются перспективными лигандами для получения комплексов с металлами платиновой группы (Рис. 2).

В рамках данного исследования нами разработан метод получения ранее неизвестных комплексов металлов платиновой группы с лигандами, содержащих азольный фрагмент, и получен ряд соответствующих комплексов Pd с различными иодониевыми солями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2021-585 (Мегагрант).

Список литературы

1. Guselnikova O., Soldatova N. S., Postnikov P. S. *Iodonium Salts as Reagents for Surface Modification: From Preparation to Reactivity in Surface-Assisted Transformations in: Aryl Diazonium Salts and Related Compounds* (Eds.: Chehimi, M. M., Pinson, J., Mousli, F.), Springer Chem., 2022. – P. 79–96.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. // *Chem. Rev.*, 2016. – V. 116. № 5. – P. 3328–3435.
3. Soldatova N. S., Postnikov P. S., Suslonov V. V., Kissler T. Y., Ivanov D. M., Yusubov M. S., Galmés B., Frontera A., Kukushkin V. Y. // *Org. Chem. Front.*, 2020. – V. 7. – № 16. – P. 2230–2242.
4. Suslonov V. V., Soldatova N. S., Postnikov P. S., Resnati G., Kukushkin V. Yu., Ivanov D. M., Bokach N. A. // *Cryst. Growth Des.*, 2022. – V. 22. – № 4. – P. 2749–2758.
5. Soldatova N. S., Postnikov P. S., Ivanov D. M., Semyonov O. V., Kukurina O. S., Guselnikova O., Yamauchi Y., Wirth T., Zhdankin V. V., Yusubov M. S., Gomila R. M., Frontera A., Resnati G., Kukushkin V. Yu. // *Chem. Sci.*, 2022. – V. 13. – № 19. – P. 5650–5658.
6. Il'in M. V., Polonnikov D. A., Novikov A. S., Sysoeva A. A., Safinskaya Y. V., Yunusova S. N., Bolotin D. S. // *ChemRxiv*, 2023.
7. Antonkin N. S., Vlasenko Y. A., Yoshimura A., Smirnov V. I., Borodina T. N., Zhdankin V. V., Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. // *J. Org. Chem.*, 2021. – V. 86. – № 10. – P. 7163–178.
8. Boelke A., Kuczmera T. J., Caspers L. D., Lork E., Nachtsheim B. J. // *Org. Lett.*, 2020. – V. 22. – № 18. – P. 7261–7266.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1-ОКСОТРИАЗЕНИЛПИРИДИНОВ

Н. С. Минаев, А. Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н. М. Кижнера Е. А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsm17@tpu.ru

Гетероароматические соли диазония пиридинового строения являются малодоступными, а потому недостаточно исследованными органическими соединениями. В НОЦ Н. М. Кижнера ведутся исследования в области синтеза арен- и гетероарендиазоний сульфонов [1, 2].

Недавно в нашей лаборатории разработаны подходы к получению ранее неизвестных N-оксидов пиридиндиазоний сульфонов (трифлатов, тозилатов, камфорасульфонов) (схема 1).

Оказалось, что 1-оксопиридиндиазоний сульфаты менее устойчивы, чем арендиазоний сульфаты [3].

Триазены рассматриваются как устойчивые формы солей диазония, при этом способные вступать в реакции, характерные для диазониевых солей [4–7].

Целью работы было синтезировать ранее неизвестные 1-оксотриазенилпиридины и исследовать их химическое поведение в реакциях, типичных для солей диазония.

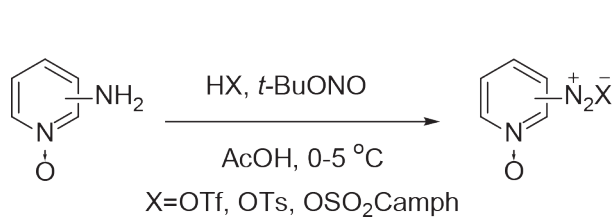


Схема 1.

Впервые показано, что при взаимодействии 1-оксопиридин-2-(или 4)-дiazоний сульфонатов (**1a,b**) с диэтиламино в мягких условиях с хорошими выходами получают соответствующие 1-оксотриазенилпиридины (**2a,b**) (схема 2).

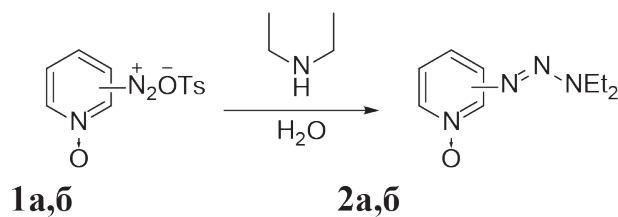


Схема 2.

Структура триазенов **2a,b** надежно установлена современными физико-химическими методами анализа.

1-Оксотриазенилпиридины (**2a,b**) были исследованы в реакциях с иодирующими агентами (I₂/(CH₂Cl)₂), а также в условиях C–C-сочетания по Хеку и Меервейну.

Список литературы

1. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. M., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K. W. // *Org. Lett.*, 2008. – V. 10. – Is. 18. – P. 3961–3964.
2. Filimonov V. D., Krasnokutskaya E. A., Kassanova A. Z., Fedorova V. A., Stankevich K. S., Naumov N. G., Bondarev A. A., Kataeva V. A. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019. – V. 2019. – Is. 4. – P. 665–674.
3. Bondarev A. A., Naumov E. V., Kassanova A. Zh., Krasnokutskaya E. A., Stankevich K. S., Filimonov V. D. // *Org. Process Res. Dev.*, 2019. – V. 23. – Is. 11. – P. 2405–2415.
4. Ziyan Wu; Jeffrey S. // *Tetrahedron Lett.*, 1994. – V. 35. – Is. 31. – P. 5539–5542.
5. Mao Sh., Yuan B., Wang X., Zhao Y., Wang L., Yang X.-Y., Chen Y.-M., Zhang S.-Q., Li P. // *Org. Lett.*, 2022. – V. 24. – Is. 20. – P. 3594–3598.
6. Tan J.-F., Bormann C. T., Perrin F. G., Chadwick F. M., Severin K., Cramer N. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2019. – V. 141. – Is. 26. – P. 10372–10383.
7. Kumar S., Pandey A. K., Singh R., Singh K. N. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2018. – V. 2018. – Is. 43. – P. 5942–5946.

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА С ФРАГМЕНТОМ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА

Р. Ш. Муминов, О. В. Примерова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Кошелев

Российский государственный университет нефти и газа НИУ имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, 65, primerova92@yandex.ru

Пространственно затрудненные фенолы ввиду своей высокой антиокислительной активности зачастую используются в углеводородных системах как присадки, в качестве пищевых добавок, а также в качестве структурной единицы биологически активных веществ. Примером широко используемого соединения может являться ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол). В частности, способность данного вещества (как и прочих аналогичных фенолов) останавливать

цепные реакции с участием свободных радикалов, обуславливает его применение в качестве наружного противоожогового и противовоспалительного средства [1]. Благодаря высокой способности останавливать радикально-цепные реакции, пространственно затрудненные фенолы, такие как агидол, используются в качестве антиокислительных присадок к маслам.

Соединения ряда 2-аминотиазола имеют большое значение для фармацевтики, биохимии

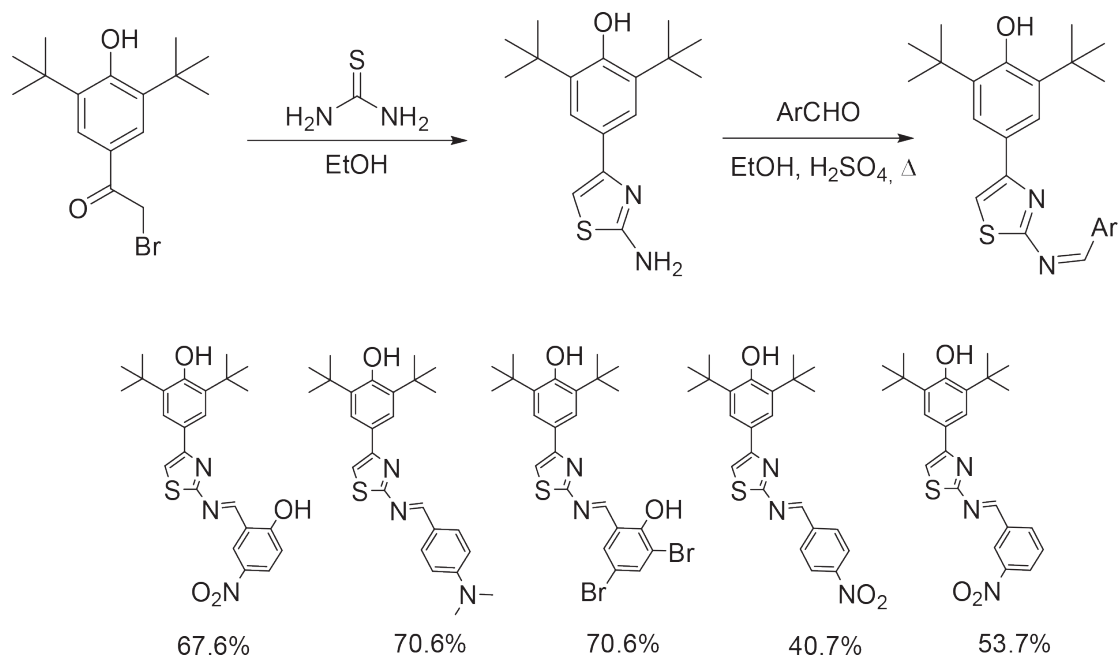


Схема 1.

мии, а также клинической и экспериментальной медицины [2]. Соединения этого ряда также представляют большой интерес для нефтехимической промышленности. Азолы относятся к эффективным зеленым ингибиторам коррозии. В частности, высокую антикоррозионную активность может проявлять 2-аминотиазол [3]. Тиазолы способны проявлять антиокислительную активность вследствие их склонности к разложению гидроперекисей.

Объединяя в одной молекуле фрагменты пространственно затрудненного фенола и 2-аминотиазола (и его производных) можно добиваться различных комбинаций свойств, которые могут быть потенциально применимы и в качестве multifunctional присадок к различным углеводородным системам, и в качестве биологически активных веществ.

В данной работе был проведен синтез ряда азометин, производных 2-аминотиазола с фрагментом пространственно затрудненного фенола. Так, на первом этапе получали 2-аминотиазол с фрагментом фенола взаимодействием α -бромацетофенона с тиомочевинной. После этого полученный 2-аминотиазол вводился в реакцию с различными ароматическими альдегидами в этаноле в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. После проведения реакции при кипячении получали азометины с выходами 41–71 %.

Полученные соединения являются перспективными антиокислителями как вследствие способности фенольного фрагмента останавливать радикальные цепные реакции, так и способности тиазольного фрагмента разлагать гидропероксиды.

Список литературы

1. Burton G., Ingold K. Autoxidation of biological molecules // *Journal of the American Chemical Society*, 1981. – V. 103. – № 21. – P. 6472–6477.
2. Носова Э. В. // *Биологически активные вещества гетероциклической природы*, 2019.
3. Cruz J., Garcia-Ochoa E., Castro M. // *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. – V. 150. – № 1. – P. B26.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОАРАБИНОЗИДОВ ПУТЕМ РАСКРЫТИЯ ОРТОЭФИРА

И. В. Мячин, П. И. Абронина, Л. О. Кононов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ilyatyachin@ioc.ac.ru

С целью создания новых средств диагностики туберкулеза мы предприняли синтез α -(1 \rightarrow 5)-связанных олигомеров D-арабинофуранозы для последующего получения на их основе неогликоконъюгатов [1], моделирующих природные гликоконъюгаты – компоненты клеточной стенки бактерий *Mycobacterium tuberculosis*. Для решения этой задачи была выбрана известная реакция раскрытия цикла 3-O-бензоилированного 1,2,5-ортобензоата D-арабинофуранозы (1) (схема 1).

Ранее было показано, что проведение этой реакции при охлаждении ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,115 экв. SnCl_4 , 5 экв. 4-(3-хлорпропокси)фенола (CPP-OH)) в колбе приводит в основном к моносахаридному продукту 2 ($n = 1$, выход 77 %) [2]. Мы обнаружили, что проведение этой реакции в проточном реакторе (рис. 1) при комнатной температуре ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) в присутствии меньших количеств нуклеофила (1 экв. CPP-OH) и промотора ($4 \cdot 10^{-5}$ экв. SnCl_4) приводит к набору олигомеров 2 с гидроксильной группой при C-5 терминального моносахаридного остатка ($n =$

1–5), которые удалось выделить (ВЭЖХ) с выходами 20 % ($n = 1$), 11 % ($n = 2$), 10 % ($n = 3$), 5 % ($n = 4$), 4 % ($n = 5$). Несмотря на небольшие

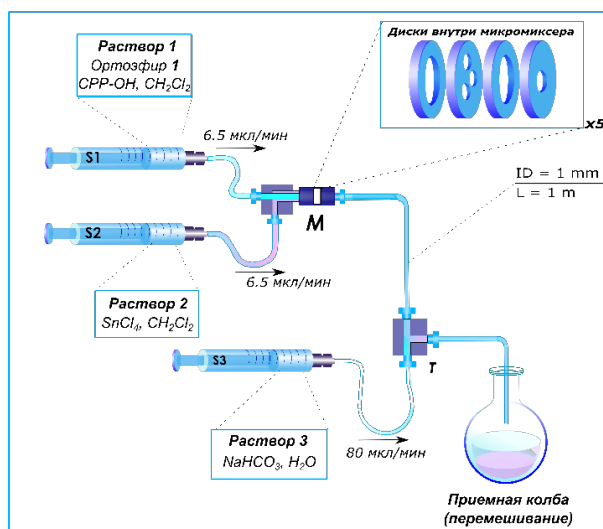


Рис. 1. Схема использованного проточного реактора. М – микромиксер Comet X-01, Т – Т-образный переходник

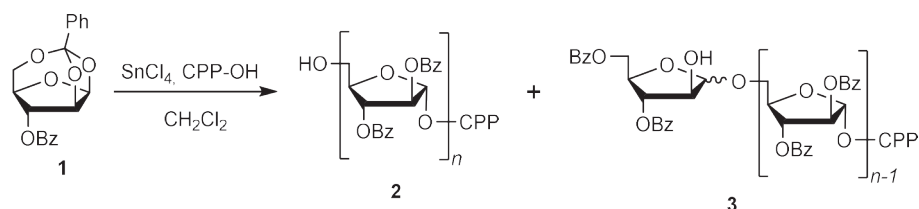


Схема 1. Реакция олигомеризации ортоэфира 1. CPP – 4-(3-хлорпропокси)фенил

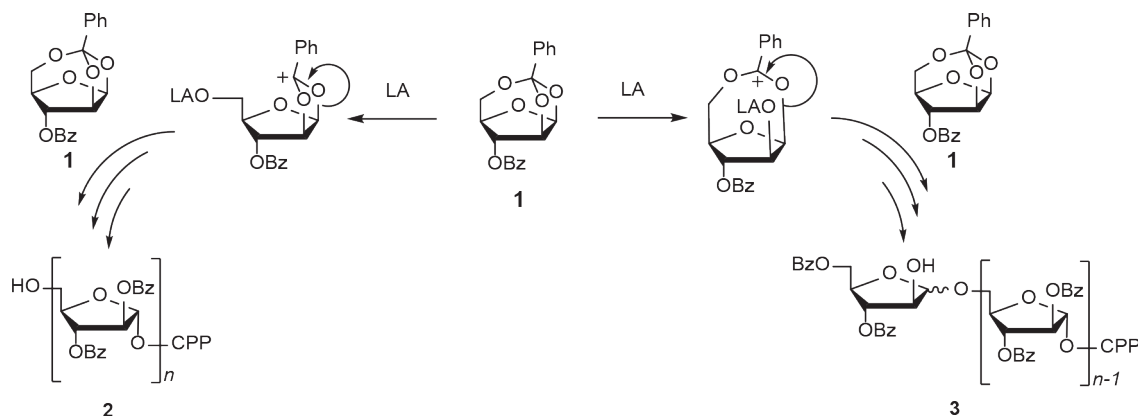


Схема 2. Предполагаемые пути инициации роста цепи. Бензоат (OBz) остается либо при C-2 (образуется основной продукт 2), либо при C-5 (образуется побочный продукт 3). LA – кислота Льюиса

выходы олигомеров с наиболее длинными цепями (5–10 %), данный способ их одностадийного получения представляет практический интерес, т. к. альтернативные пути сборки таких олигосахаридов включают в себя множество синтетических стадий, стадий промежуточной очистки, гораздо большее количество реагентов и растворителей при сопоставимом или меньшем итоговом выходе.

При проведении исследуемой реакции в проточном реакторе было также замечено образование побочных продуктов **3** ($n = 1–5$, выходы 0,2–1,9 %) с 2-ОН-группой исключительно в

терминальном моносахаридном остатке, расположенном на невосстанавливающем конце цепи и присоединенном к остальной цепи как α -, так и β -гликозидными связями. Мы полагаем, что образование этих изомерных продуктов связано с различиями в активации разных молекул ортоэфира **1** кислотой Льюиса (LA), при которой бензоат может остаться как при C-2 (основной путь), так и при C-5 (Схема 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

Список литературы

1. Solís D. et al. // *Biochim. Biophys. Acta BBA – Gen. Subj.*, 2015. – V. 1850. – № 1. – P. 186–235.
2. Stepanova E. V. et al. // *Synlett.*, 2018. – V. 29. – № 15. – P. 2043–2045.

СИНТЕЗ 1,3-БИС(ФЕНИЛПРОПИЛ-1)ИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

А. И. Нарыкина

Научный руководитель – д.х.н., профессор З. П. Белоусова

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, ssau@ssau.ru

Ионные жидкости широко применяются во многих областях химии [1]. Особый интерес для ученых-химиков представляют ионные жидкости на основе имидазола и его производных, т. к. они обладают широким спектром биологических свойств и имеют высокий потенциал в качестве противогрибковых препаратов [2, 3].

Целью данного исследования является синтез 1,3-бис(фенилпропил-1)имидазолий хлорида 2 способами, проведенный согласно следующим схемам.

Согласно схеме 1 синтез проводили в два этапа с получением промежуточного 1-фенилпропилимидазола. Первую стадию синтеза проводили при перемешивании в ацетоне в течение 8 часов. Полученный 1-замещенный продукт и алкилирующий агент перемешивали в течение 15 часов в толуоле. Для выделения из реакционной смеси соединение растворяли в хлороформе и перемешивали с активированным углем, затем упаривали на ротационном испарителе.

Для получения 1,3-бис(фенилпропил-1)имидазолий хлорида по второй схеме имидазол

и 1-хлор-3-фенилпропан брали в соотношении 1:2. Реакцию проводили в присутствии карбоната калия. В качестве растворителя использовали апротонный полярный растворитель – ацетонитрил. Смесь перемешивали в течение 15 часов. Полученный продукт растворяли в воде и экстрагировали хлористым метилом для удаления карбоната калия.

Выход 1,3-бис(фенилпропил-1)имидазолий хлорида по первой и второй методикам составил 28 % и 81 %, соответственно. Низкий выход продукта по первой методике можно объяснить наличием нескольких стадий, занимающих более продолжительное время, и потерями целевого продукта на стадии выделения и очистки. Таким образом, первый метод получения четвертичных солей имидазола с объемными заместителями является менее эффективным. Полученный 1,3-бис(фенилпропил-1)имидазолий хлорид представляет собой вязкую жидкость бледно-желтого оттенка и ранее не был описан в литературе.

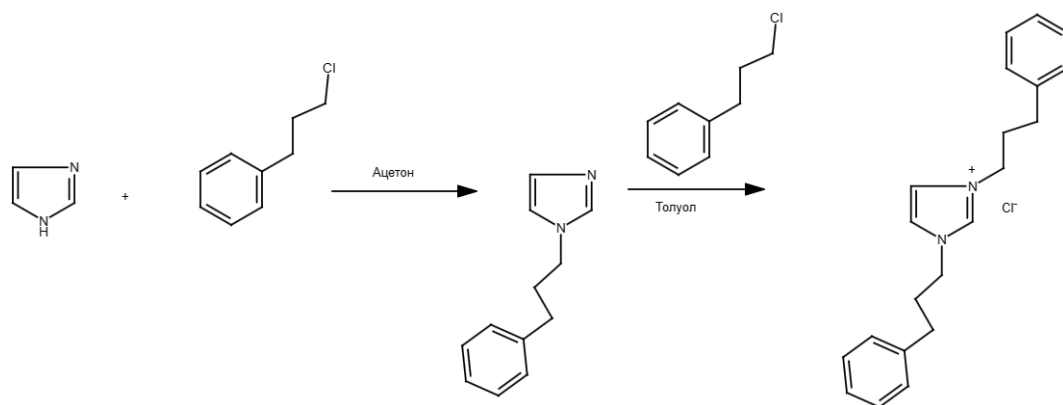


Схема 1.

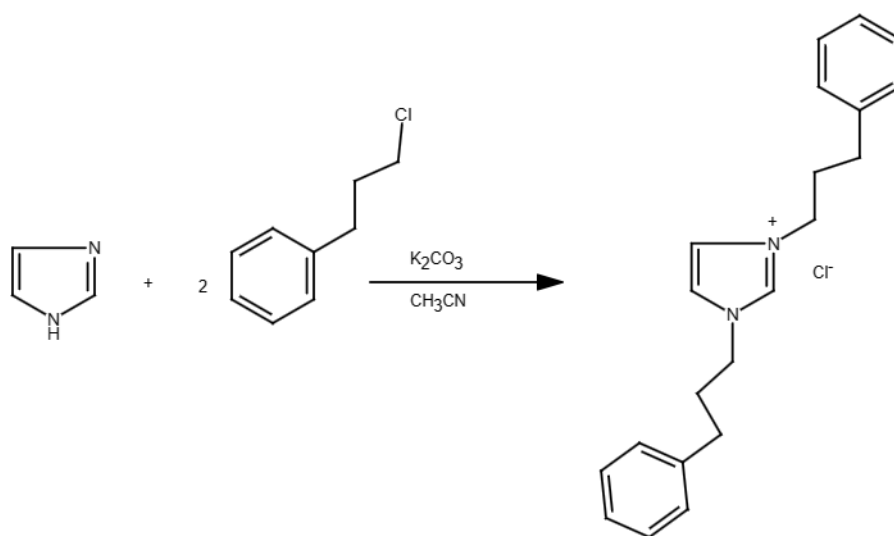


Схема 2.

Список литературы

1. D. Hodyna, V. Kovalishyn, S. Rogalsky, V. Blagodatnyi, K. Petko, L. Metelytsia Antibacterial Activity of Imidazolium-Based Ionic Liquids // *Chem. Bio. Drug.*, 2016. – V. 88. – P. 422–433.
2. Hugh H Chan, Man Kit Tse, Saravana Kumar, Lang Zhuo A novel selective MAO-B inhibitor with neuroprotective and anti-Parkinsonian properties // *European Journal of Pharmacology*, 2018. – V. 818. – P. 254–262.
3. Kevin T. Greeson, Nicolas G. Hall, Neil D. Redeker, Jacob C. Marcischak, Laina V. Gilmore, Jerry A. Boatz, Tammy C. Le, Jeffrey R. Alston, Andrew J. Guenther, Kamran B. Ghias Synthesis and properties of symmetrical N,N'-bis(alkyl)imidazolium bromotrichloroferrate (III) paramagnetic, room temperature ionic liquids with high short-term thermal stability // *Journal of Molecular Liquids*, 2018. – P. 701–710.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА НА ОСНОВЕ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК СИНТОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Т. Т. Нгуен, В. И. Павловский

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера ТПУ В. И. Павловский

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nt_01@tpu.ru

В последние годы интенсивно изучаются различные классы производных 2-амино-5-замещенных-1,3,4-тиадиазолов, многие из которых обладают интересными биологическими свойствами, такими как противомикробная, противотуберкулезная, противовоспалительная, противосудорожная, антигипертензивная, местноанестезирующая, противораковая и гипогликемическая активность [1, 2]. В одну из наиболее изученных групп – 2-амино-5-замещенных-1,3,4-тиадиазолов, которые входят в состав известных препаратов и используются в медицинской практике: этазол (антибактериальное) и мегазол (противопаразитарное), тизанидин (применяется для лечения неврологических заболеваний), диакарб, метазоламид (диуретики), цефтазолин (антибиотик) и т. д. [3–5]. Так что 2-амино-5-замещенные-1,3,4-тиадиазолы – один из интересных фармакофоров для химической модификации и играет важную роль для целенаправленного синтеза новых фармакологически активных веществ.

Таким образом, целью нашей работы является синтез производных 2-амино-5-замещенных-1,3,4-тиадиазолов на основе моно- и дикарбоновых кислот с получением тиadiaзоламинов (однойядерные гетероциклические соединения) и бистиадизоламинов (двухъядерные

гетероциклические соединения). Они являются перспективными объектами для последующего синтеза новых биологически активных соединений для исследования биологических свойств *in vitro* и *in vivo*.

Первой задачей нашей работы являлся синтез 2-амино-5-замещенных-1,3,4-тиадиазолов с помощью взаимодействия карбоновых кислот с тиосемикарбазидом. Реакция проходит при нагревании в течение 3 ч в присутствии с концентрированной серной кислотой (схема 1).

Синтез бистиадизоламинов осуществлен конденсацией соответствующих дикарбоновых кислот с тиосемикарбазидом в течение 4 ч при нагревании в присутствии концентрированной соляной кислоты, (схема 2).

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского политехнического университета.

(Проект Приоритет-2030-НИП/ИЗ-009-0000-2023).

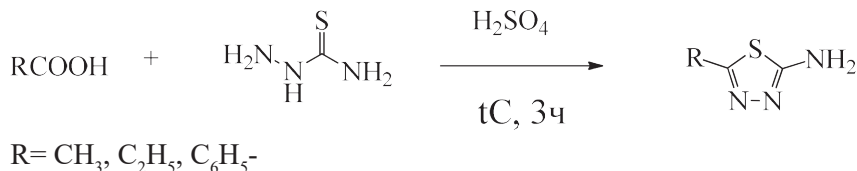


Схема 1.

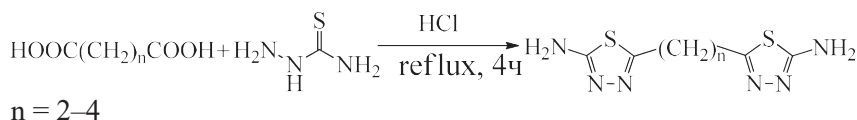


Схема 2.

Список литературы

1. E. E. Oruc, S. Rollas, F. Kandemirli, N. Shvets, A. Dimoglo // *J. Med. Chem.*, 2004. – 47. – 27. – P. 6760–6767.
2. Y. Hu, C. Y. Li, X. M. Wang, Y. H. Yang, H. L. Zhu // *Chem. Rev.*, 2014. – 114. – 10. – 5572–5610.
3. A. k. Singh, G. Mishra, K. Jyoti // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2011. – 01. – (05). – P. 44–49.
4. R. S. Lamani, N. S. Shetty, R. R. Kamble, I. A. Khazi // *Eur. J. Med. Chem.*, 2009. – 44. – 2828.
5. A. R. Bhat, A. Azam, I. Choi, F. Athar // *Eur. J. Med. Chem.*, 2011. – 46. – 3158.

СИНТЕЗ ПИРИМИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ 4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

Д. К. Нижибовская, Я. И. Агеев, П. С. Бобров
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, nig_dasha@mail.ru

В настоящее время пиримидилпиразолы и их производные вызывают большой научный интерес благодаря своей биологической активности, такой как противовоспалительная, противоопухолевая, противодиабетическая, противоязвенная и цитопротективная [1–4].

Значительный вклад в биологическую активность N-гетарилпиразолов вносят функциональные группы в 4-положении пиразольного цикла, введение которых известными методами зачастую предполагает использование жестких условий и может идти не селективно. Этот недостаток может быть устранён, если для синтеза пиримидилпиразолов применить ранее неизвестную циклоконденсацию 2-гидроксимино-1,3-дикетон с гидразинилзамещенными пиримидинами. Ранее на нашей кафедре уже были проведены реакции между гетарилгидразинами с изонитрозодикетонами с образованием соответствующих N-гетарил-4-нитрозопиразолов [5–6]. Однако, до сих пор не была изучена циклоароматизация 2-гидразинилпиримидина с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами, в результате которой могут быть получены неизвестные ра-

нее 4-нитрозопиразолы. Поэтому целью настоящей работы стало изучение циклоконденсации замещенного 2-гидразинилпиримидина с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами, а также подтверждение строения продуктов реакции.

В ходе научно-исследовательской работы впервые была осуществлена циклоконденсация 4,6-диметил-2-гидразинилпиримидина с алкил- и арилзамещёнными 2-гидроксимино-1,3-дикетонами в уксусной кислоте при нагревании, которая может быть представлена в виде схемы 1. Выходы пиримидилзамещенных нитрозопиразолов составили 18–80 %.

Таким образом, нами была впервые изучена реакция 2-гидразинилпиримидина с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами, в ходе которой было синтезировано 7 неизвестных соединений, строение которых подтверждено результатами электронной спектроскопии и хромато-масс спектрометрии. Полученные продукты могут найти применение в качестве модификаторов эластомерных композиций, а также в качестве биологически активных веществ.

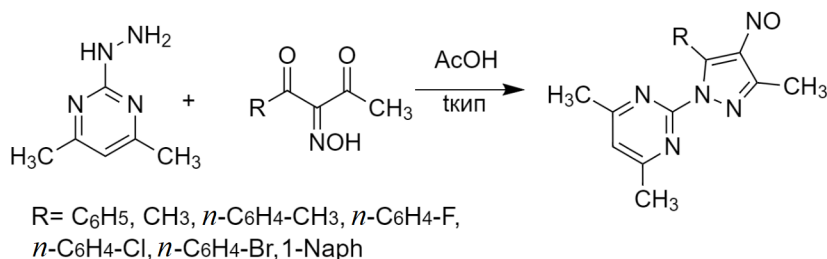


Схема 1. Синтез пиримидилзамещенных 4-нитрозопиразолов

Список литературы

1. Hussain S. M. // *Journal of heterocyclic chemistry*, 1987. – V. 24. – № 6. – P. 1605–1610.
2. Ikeda M. // *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 1996. – V. 44. – № 9. – P. 1700–1706.
3. Mahesh V. K. // *J. Indian Chem. Soc.*, 1980. – V. 57. – № 10. – P. 1037–1038.
4. Ikeda M. // *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 1997. – V. 45. – № 3. – P. 549–551.
5. Зубов И. А., Бобров П. С., Агеев Я. И., Нижибовская Д. К., Субоч Г. А. // *Решетневские чтения: материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. Памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева: в 2 ч.*, 2022. – Т. 1. – С. 642–643.
6. Нижибовская Д. К., Агеев Я. И., Бобров П. С. // *Сборник Всероссийской конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения»: сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф.*, 2022. – Т. 1. – С. 463–466.

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ *n*-МЕТОКСИФЕНИЛГЛИКОЗИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИОЛОВ

Б. Л. Новосад, Л. О. Кононов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Л. О. Кононов

Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, Москва, Ленинский проспект, 47, b.novosad@ioc.ac.ru

Углеводы и гликоконъюгаты представляют собой природные соединения, обладающие сложной структурой и играющие важную роль во многих биологических процессах [1]. При этом хорошо известно, что моделирование поведения природных гликоконъюгатов возможно с использованием, так называемых неогликоконъюгатов, которые обычно представляют собой небольшие (в большинстве случаев концевые) олигосахаридные фрагменты исходных природных гликанов, присоединенные к полимерному носителю. И несмотря на разнообразие методов получения сложных олигосахаридов, многие из них невозможно применить в синтезе неогликоконъюгатов, так как последние получают из спейсированных олигосахаридов, имеющих функциональную группу в агликоне.

Спейсированные олигосахариды получают в основном двумя способами [2]. В первом случае синтезируют олигосахарид с требуемой моносахаридной последовательностью, который на последних этапах синтеза гликозидируют, вводя агликон-спейсер с функциональной

группой. Во втором случае агликон-(пре)спейсер изначально присутствует в моносахаридном углеводном фрагменте, из которого затем синтезируют требуемый спейсированный олигосахарид. Каждый из этих подходов обладает рядом ограничений.

В нашей лаборатории предложен и продолжает активно разрабатываться подход, основанный на использовании Янус-агликонов, которые могут выполнять как роль временной защитной группы аномерного положения углеводных блоков, необходимых для синтеза сложных олигосахаридов, так и (пре)спейсера для синтеза неогликоконъюгатов [3].

Мы предположили, что *p*-метоксифенильный агликон, который является удобной аномерной защитной группой, также может быть отнесен к классу Янус-агликонов, если в него удастся ввести функциональную группу. Целью данной работы являлось изучение возможности хемоселективного деметилирования *n*-метоксифенилгликозидов с образованием *n*-гидроксифенилгликозидов с фенольной гидроксильной группой,

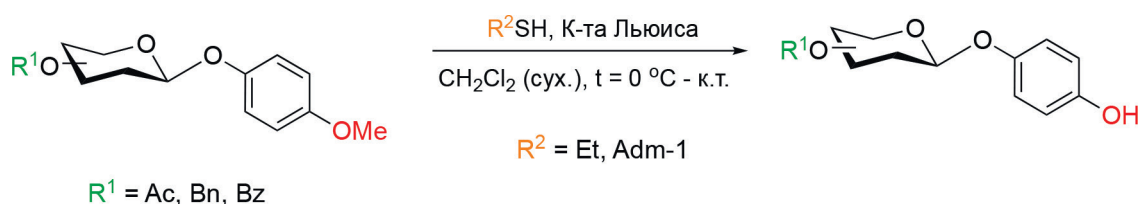


Схема 1. Пример деметилирования с использованием кислот Льюиса

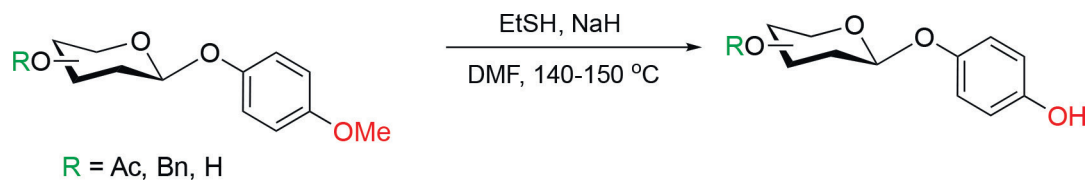


Схема 2. Пример деметилирования в основных условиях

которую можно затем использовать для последующей конъюгации с полимерным носителем.

Были проведены эксперименты по деметилированию *n*-метоксифенилгликозидов в кислых условиях (схема 1), с использованием кислот Льюиса и тиолов в качестве нуклеофилов. Был исследован также альтернативный подход к деметилированию *n*-метоксифенилгликозидов, основанный на их реакции с тиолатами, генери-

руемыми из тиолов с помощью гидрида натрия или другого основания (схема 2).

Установлено, что хемоселективное деметилирование *n*-метоксифенилгликозидов действительно возможно, и наилучшим образом себя показал метод с использованием кислоты Льюиса и тиола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

Список литературы

1. *Essentials of Glycobiology*. 3d Ed., Varki A., Cummings R. D., Esko J. D., Stanley P., Hart G. W., Aebi M., Darvill A. G., Kinoshita T., Packer N. H., Prestegard J. H., Schnaar R. L., Seeberger P. H. (Eds.), Cold Spring Harbor (NY): Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2017. – 823 p.
2. Magnusson G., Chernyak A. Y., Kihlberg J., Kononov L. O., in *Neoglycoconjugates: Preparation and Application*, Lee Y. C., Lee R. T. (Eds.), Academic Press Inc., San Diego, California, 1994. – P. 53–143.
3. Abironina P. I. et al. // *Carbohydr. Res.*, 2018. – V. 464. – P. 28–43.

СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДАМИ ПРЯМОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ

М. В. Новоселов, Д. Е. Конюхов

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ТПУ В. В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mvn14@tpu.ru

Фторуглероды в настоящее время применяются во многих научных и промышленных областях, одной из которых является использование их в качестве криогенных смазочных материалов. Наиболее часто в составе таких смазок встречаются перфторированные полимеры, которые позволяют дополнить их характеристики рядом уникальных свойств. Основной проблемой является сложность получения данных полимеров из-за агрессивного воздействия фтора и его соединений не только на С–Н, но и на С–С связи.

Прямое воздействие фтором является экзотермической реакцией. Тепловой эффект фторирования больше теплового эффекта разрыва простых связей С–С (335 – 356 кДж/моль). По-

этому, если не принимать специальных мер, то вследствие большей прочности С–F связей по сравнению со связями С–С происходит деструкция фторированных соединений. В качестве меры по предотвращению разрыва цепей используют интенсивное охлаждение, а также разбавляют либо фтор, либо фторированное вещество [1].

Каталитическое фторирование основано на том, что многие фториды металлов высшей валентности способны окислительно фторировать органические соединения. Для этих целей чаще всего используют фториды кобальта (III), серебра (II) и свинца (IV). Эти реагенты успешно фторируют неразветвленные и циклические алканы, ароматические и гетероциклические со-

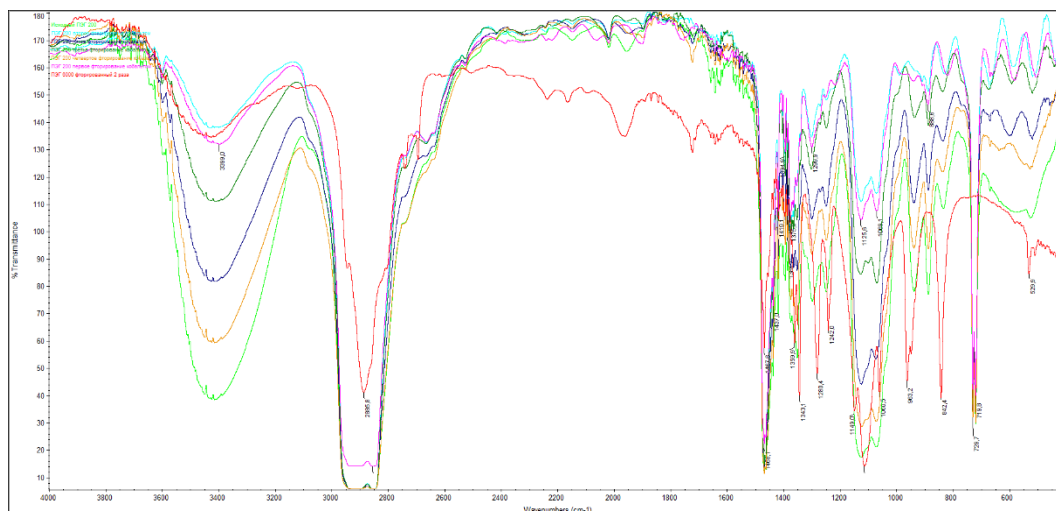


Рис. 1. Сравнение ИК спектров ПЭГ-200 после фторирования

единения и производные этих классов органических веществ.

В данной работе исследовался процесс фторирования полиэтиленгликоля прямым и каталитическим методом. Первоначальной задачей являлось наблюдение за процессом фторирования при различных условиях и применении различных методов фторирования, для дальнейшего подбора оптимальных материалов и реактивов во время сборки полноценного реактора.

В качестве объекта исследования использовался ПЭГ-200.

При прямом фторировании качестве реактора использовалась колба из фторопласта. Для смягчений условий было решено использовать разбавленный азотом фтор в соотношении 1:9, а также постоянное охлаждение до 0 °С. Основываясь на источнике, процесс проводили в течение 5 часов [2].

Для проведения каталитического фторирования был выбран CoF_3 в качестве фторирующе-

го агента. Была разработана методика по которой 10 мл ПЭГа отбиралось в пробирку, к ним добавляли 5 г трифторида кобальта. Процесс проводился в течение 5 часов, периодически раз в 15–20 минут производилось встряхивание пробирки для смешения жидкой и твердой фазы.

Для получения ИК-спектров исходного сырья и продуктов использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700.

Данные, полученные в ходе ИК спектроскопии полученных проб, показали, что фторированные образцы по своей структуре практически не отличаются от исходного вещества. Из рисунка 1 видно, что единственные более заметные отличия спектров это появление четко выраженных пиков у фторированных образцов в диапазоне волновых чисел 1750–1700 cm^{-1} , однако, эти данные не соответствуют предполагаемым. Следственно, данные методики не позволяют добиться желаемых результатов и требуют доработок или объединения.

Список литературы

1. Андриенко О. С., Сачков В. И., Яновский В. А. *Практические методы введения фтора в органические соединения*. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010. – 176 с.
2. Харитонов А. П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов // *Известия Российской академии наук. Энергетика*, 2008. – № 2. – С. 149–159. – EDN IRGIDH.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ИЛИДОВ ИОДОНИЯ НА ОСНОВЕ 2-ИОДОЗИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Д. М. Носков

Научный руководитель – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИШХБМТ М. С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30, noskov_dm@mail.ru

С начала XXI века химия соединений поливалентного иода (СПИ) переживает бурное развитие. В настоящее время СПИ широко используются в органическом синтезе как универсальные и устойчивые реагенты, химические свойства которых аналогичны производным тяжелых металлов, таких как ртуть (II), свинец (IV), хром (VI), таллий (III), и осмий (VIII), но при этом они не токсичны, экологически безопасны и относительно недороги [1, 2].

Особый интерес для органического синтеза представляют иодониевые илиды, которые применяются в качестве реагентов для циклопропанирования алкенов и получения гетероциклических соединений, в том числе в присутствии хиральных комплексов родия [3, 4], реакциях C–H модификации [5] и в реакциях тиотрифторметилирования и нуклеофильного фторирования, которые находят практическое применение в позитронно-эмиссионной томографии [6].

Первый стабильный илид иодония был получен воздействием на дифториодобензол 5,5-диметил-1,3-циклогександионом [7]. С тех пор было получено множество стабильных илидов арилиодония, которые использовались в качестве реагентов для органического синтеза. В дальнейшем илиды иодония получали преимущественно реакцией $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ с соответствующими дикарбонильными соединениями или дисульфонами в щелочных условиях [8]. Однако, нами было обнаружено, что до настоящего момента ещё ни разу не было получено илидов иодония на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты.

Мы нашли оптимальные условия получения илида иодония **3** на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты **1** и 5,5-диметил-1,3-циклогександиона **2** (Схема 1). Строение продукта было подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и рентгено-структурного анализа.

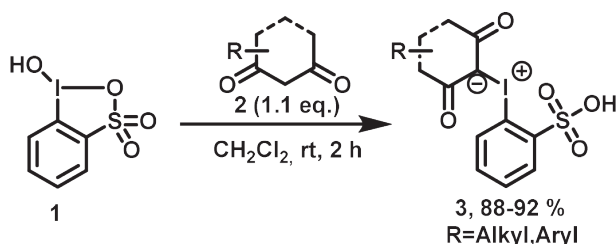


Схема 1. Синтез илидов иодония **3** на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты

Далее была исследована применимость данного метода в синтезе различных илидов на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты **С** использованием как циклических, так и ациклических 1,3-дикарбонильных соединений. Нами было обнаружено, что данные соединения являются нестабильными, и разлагаются в течение короткого времени на свету и при комнатной температуре. Так, в дальнейшей работе мы планируем исследовать *in situ* применение илидов иодония **3** в реакциях циклопропанирования алкенов и получения гетероциклических соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-20031).

Список литературы

1. Yoshimura A.; Zhdankin V. V. // *Chem. Rev.*, 2016. – 116. – 3328–3435.
2. Zhdankin V. V. // *Arkivoc*, 2020 (4). – 1–11.
3. Goudreau S. R.; Marcoux D.; Charette A. B.; Hughes D. // *Org. Synth.*, 2010. – 87. – 115–125.
4. Han Z.-P. et al. // *Green Chemistry*, 2021. – 23 (17). – 6337–6340.
5. Batsila C.; Gogonas E. P.; Kostakis G.; Hadjiarapoglou L. P. // *Org. Lett.*, 2003. – 5. – 1511–1514.
6. Preshlock S.; Tredwell M.; Gouverneur // *V. Chem. Rev.*, 2016. – 116. – 719–766.
7. Gudriniece E.; Neiland O.; Vanags G. // *Zh. Obshch. Khim.*, 1957. – 27, 2737–2740.
8. Yusubov M. S., Yoshimura A., and Zhdankin V. V. // *ARKIVOC*, 2016 (i). – 342–374.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ЦИТИЗИНА, ОБЛАДАЮЩИЙ АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

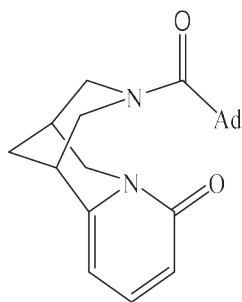
Г. С. Ныкаш¹, А. М. Тажибай¹, А. С. Мажитов²
 Научный руководитель – к.х.н., заведующая кафедрой
 неорганической и технической химии Г. К. Мукушева

¹НАО «Карагандинский университет им. Е. А. Букетова»
 100024, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28, gulim.nykash@mail.ru

²Казахский Национальный педагогический университет имени Абая
 050010, г. Алма-Ата, пр. Достык

Поиск подходов к направленной химической трансформации нативных растительных веществ открывает перспективы получения производных с более выраженной или иной, в сравнении с исходными веществами, биологической активностью, более низкой токсичностью или отсутствием побочных эффектов от применения [1].

В плане получения новых биоактивных соединений на основе алкалоида цитизина нами впервые синтезировано новое производное (1R,5S)-3-(3R,5R,7R)-Адамантан-1-карбонил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-8Н-1,5-метанопиридо[1,2-а][1,5]диазацин-8-он (1).



(1)

Изучена антивирусная активность данного соединения (1).

Для определения вирусингибирующей активности были взяты штаммы вируса гриппа с различной антигенной формулой: А/Алматы/8/98 (H3N2); А/Владивосток/2/09 (H1N1).

Вирусингибирующая активность образца для определения химического терапевтического индекса (ХТИ) была исследована в концентрации от 0,0016 % до 0,2 %, что соответствовало дозам 0,003–0,4 мг на куриный эмбрион (0,06–8 мг/кг) (таблица 1).

В настоящее время существует несколько классов противовирусных препаратов, лицензированных для лечения гриппа: ремантадин и амантадин, действующие на вирусный М2-канал [2].

По результатам антивирусной активности установлено, что образец (1R,5S)-3-(3R,5R,7R)-Адамантан-1-карбонил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-8Н-1,5-метанопиридо[1,2-а][1,5]диазацин-8-он, превосходит по активности коммерческие препараты, на модели вируса гриппа, резистентного к противовирусным препаратам.

Таблица 1. Вирусингибирующая активность образца по отношению к вирусам гриппа

Образец	Химический терапевтический индекс препарата	
	А/Алматы/8/98 (H3N2)	А/Владивосток/2/09 (H1N1)
(1R,5S)-3-(3R,5R,7R)-Адамантан-1-карбонил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-8Н-1,5-метанопиридо [1,2-а][1,5]диазацин-8-он	50,0	52,3
Тамифлю	10,3	11,0
Ремантадин	29,9	30

Список литературы

- Нуркенов О. А., Кулаков И. В., Фазылов С. Д. Синтетические трансформации алкалоида цитизина. – Караганда: Гласир, 2012. – 210 с.
- Victoria A. Fedorova, Renata A. Kadyrova, Alexander V. Slita, Anna A. Muryleva, Polina R.

Petrova, Alena V. Kovalskaya, Alexander N. Lobov, Zulfiya R. Zileeva, Dmity O. Tsypyshev, Sophia S. Borisevich, Inna P. Tsypysheva, Julia V. Vakhitova & Vladimir V. Zarubaev: // Antiviral activity of amides and carboxamides of quino-

lizidine alkaloid (–)-cytisine against human influenza virus A (H1N1) and parainfluenza virus

type 3, Natural Product Research, Volume 35, Issue 22, 2021. – P. 4256–4264.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОВ ПО 6-ОН ПОЛОЖЕНИЮ

Е. Е. Орачевская, Д. Л. Аветян

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБТ ТПУ Е. В. Степанова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, orachevskayakaty@gmail.com

Арилгликозиды – это содержащиеся в лекарственных растениях производные углеводов и фенолов [1]. Трудность их использования заключается в значительной сложности добычи и выделения действующих веществ из растений [2]. Химический синтез природных молекул, сложных эфиров углеводов и их аналогов может помочь существенно упростить задачу получения арилгликозидов с целью их дальнейшего использования.

В нашей работе мы нацелены на получение 6-*O*-сложных эфиров. Углеводная часть арилгликозидов обладает высокой биодоступностью, поэтому присоединение к молекуле фенольных остатков и ацильной группы через сложноэфирную связь может придавать различные биологические свойства [3]. Так, например, введение различных ацильных заместителей в 6-ОН положение маннозы доказало свою противогрибковую активность [4]. Для этого мы разработали следующую схему синтеза (Рисунок 1).

Так, для решения поставленной задачи мы гликозилировали пентаацетат галактозы в присутствии диэтилэфира трифторида бора (Рисунок 1, метод **a**, выход 34 %) [5]. Далее удалили ацетильные защитные группы методом Земплена с использованием метилата натрия в метаноле (метод **b**, выход 75 %) [6]. В качестве реакции

галогенирования исследовалась применимость реакции Аппеля с использованием тетрабромметана, трифенилфосфина и пиридина (метод **c**, выход 88 %) при различных температурных условиях: 22–25 °С (48 часов), 40 °С (4 часа), 60 °С (4 часа). Лучшая конверсия субстрата 3 наблюдалась при 60 °С. Реакция Аппеля показала свою применимость в отношении галогенирования 4-метоксифенил-β-*D*-галактопиранозид по 6-ОН положению. Также был оптимизирован процесс выделения и очистки продукта **4a** для дальнейшего использования. По аналогии была исследована возможность введения йода вместо брома в 6 положение углеводов, для дальнейшего синтеза сложных эфиров.

Строение соединений подтверждали физико-химическими методами анализа, в частности ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопией. Полученные результаты соответствуют структуре соединений и известных литературных данных. В результате работы химическим путём были синтезированы 6-бromo-6-дезокси-4-метоксифенил-β-*D*-галактопиранозид.

Исследование выполнено в рамках соглашения между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Томским политехническим университетом №075-03-2021-287/6.

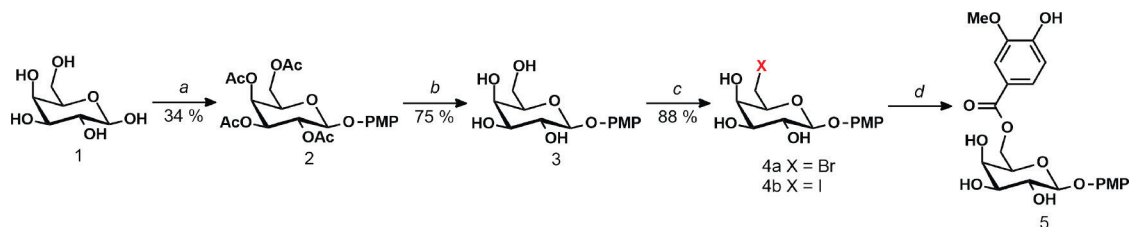


Рис. 1. Синтез 6-бromo-6-дезокси-4-метоксифенил-β-*D*-галактопиранозид:

a – ¹CH₃COONa, (CH₃COO)₂O, (90 °C), 4 ч, 24-метоксифенол, BF₃•Et₂O, CH₂Cl₂, Et₃N, (22–25 °C), Ar, 48 h; **b** – CH₃ONa, CH₃OH, (22–25 °C), 1 ч; **c** – CBr₄, PPh₃, Py, (60 °C), 4 ч

Список литературы

1. Stepanova E. V., Belyanin M. L., Filimonov V. D. // *Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin and arbutin Carbohydr. Res.*, 2014. – № 388. – 105–111.
2. Zhang A.-L. et al. *Phenolic and Triterpene Glycosides from the Stems of Ilex litseaefolia* // *J Nat Prod. American Chemical Society*, 2005. – Vol. 68. – № 10. – P. 1531–1535.
3. Molyneux R. J., Lee S. T., Gardner D. R., Panter K. E., James L. F. // *Phytochemicals: the good, the bad and the ugly? Phytochemistry*, 2007. – 68. – P. 22–24.
4. AlFindee M. N., Zhang Q., Subedi Y. P., Shrestha J. P., Kawasaki Y., Grilley M., ... Chang, C.-W. T. // *One-step synthesis of carbohydrate esters as antibacterial and antifungal agents. Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2018. – 26 (3). – P. 765–774.
5. Bordes A. et al. *Synthesis, Conformational Analysis, and Complexation Study of an Iminosugar-Aza-Crown, a Sweet Chiral Cyclam Analog* // *Org Lett. American Chemical Society*, 2020. – Vol. 22. – № 6. – P. 2344–2349.
6. Zemplén G., Kunz A. *Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker* // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1923. – Vol. 56. – № 7. – P. 1705–1710.

ПЛАНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

А. А. Орлова, Е. А. Сергеев, К. В. Никитина, А. К. Лавриненко
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов

Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А, od@itmo.ru

Планирование органического синтеза, или по-другому, ретросинтез – это наиважнейший методологический подход в органической химии, заключающийся в подборе наиболее оптимального пути синтеза целевого соединения. Поскольку эта область требует наличие большого опыта и научной интуиции, ретросинтез в основном полагается на человека. Однако такой подход имеет свои ограничения, связанные с предпочтениями химика-синтетика и его полнотой знаний. С появлением искусственного интеллекта стала возможной автоматическая реализация ретросинтетического анализа с большей точностью. Существующие на данный момент алгоритмы машинного обучения, однако, не способны с достаточной точностью предсказать условия для проведения реакций, а также не учитывают выход продукта.

Таким образом, целью данного исследования является создание нового алгоритма, который будет способен спрогнозировать такие условия реакций, которые приведут к получению максимально возможного выхода для данного целевого соединения.

Выход реакции представляет собой отношение количества практически полученного продукта к его теоретическому количеству и отражает полноту протекания химической реакции.

К факторам, влияющим на выход продукта, относятся: температура, давление, присутствие катализатора, использование дополнительных реагентов и различные другие параметры. Чтобы органический синтез был эффективным, необходимо подобрать оптимальные условия синтеза, приводящие к высокому выходу продукта.

В качестве решения проблемы предлагается алгоритм, сочетающий две модели: модель прогнозирования условий синтеза и модель прогнозирования выхода. Целевая молекула подается на вход модели прогнозирования условий, где генерируется набор параметров для проведения синтеза. На основании предложенных условий с помощью модели прогнозирования выхода определяется ожидаемый выход реакции. Предложенные условия сортируются по увеличению уровня прогнозируемого выхода.

Для обучения модели с помощью автоматического парсинга из открытых источников (научных статей и патентов) была собрана база данных химических реакций и их условий. Названия молекул были преобразованы в формат SMILES, описывающий структуру химических соединений. Для повышения точности предсказаний алгоритма была проведена кластеризация химических реакций по типу превращения. В качестве представления химических реакций был

выбран формат Differential Reaction Fingerprint (DRFP), отображающий атомы и связи, участвующие в реакции. Для более подробного описания химических соединений были подобраны различные дескрипторы, такие как молекулярная рефракция, ароматичность, доступная для растворителя площадь поверхности.

В результате была собрана база данных, содержащая около 230 тыс. органических реакций. В базе данных содержится информация о выходах продуктов, а также об условиях проведения реакций: дополнительные реагенты, катализаторы, растворители, температура, давление. В результате кластеризации химических реакций были получены следующие классы: реакции окисления до карбоновых кислот, реакции восстановления кислот и спиртов, реакции образования простых эфиров, а также некоторые другие.

Анализируя собранные данные, можно сделать вывод, что база данных является вариативной, поскольку содержит широкий диапазон

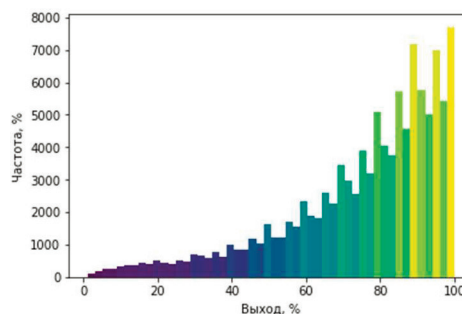


Рис. 1. Гистограмма распределения выходов в базе данных

выходов (рисунок 1) и разнообразные типы реакций.

На данный момент ведется разработка Message-Passing графовой нейронной сети по предсказанию выходов реакций. В дальнейшем планируется создание модели по предсказанию и оптимизации условий синтеза и её экспериментальная валидация. Предлагаемый алгоритм может быть использован в качестве ассистента при планировании органического синтеза в различных лабораториях и на предприятиях.

СИНТЕЗ 1-(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А. В. Осипов

Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник А. С. Потапов

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, a.osipov1@g.nsu.ru

Известно, что металл-органические координационные полимеры на основе карбоксильных производных пиразола или 1,2,3-триазола часто имеют высокую удельную площадь поверхности, большой диаметр пор, в связи с чем они представляют интерес в качестве адсорбентов в различных отраслях науки и техники.

Целью нашей работы является синтез 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот, получение металл-органических каркасов на их основе и изучение их адсорбционных свойств. Последовательность стадий синтеза 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты представлена на схеме 1.

Синтез 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты производился исходя из коммерчески доступного 1Н-пиразола. Путем взаимодействия с нитрующей смесью был получен 4-нитропиразол с выходом 41 %. 4-Ами-

нопиразол был получен гидрированием 4-нитропиразола в присутствии палладия на угле в качестве катализатора в реакторе при давлении в 8 атм, выход составил 98 %. 4-Азидопиразол был синтезирован с выходом 82 % путем диазотирования 4-аминопиразола в виде гидрохлорида и последующим взаимодействием с раствором азидата натрия. Взаимодействием 4-азидопиразола с метилпропиолатом в условиях катализа одновалентной медью был получен метиловый эфир 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты с выходом 40 %, который был подвергнут щелочному гидролизу с целью получения конечного продукта с выходом 99 %. Общий выход составил 13 % на пять стадий.

Строение конечного и промежуточных продуктов подтверждалась методами ИК и ЯМР спектроскопии. Кристаллическая структура 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновой

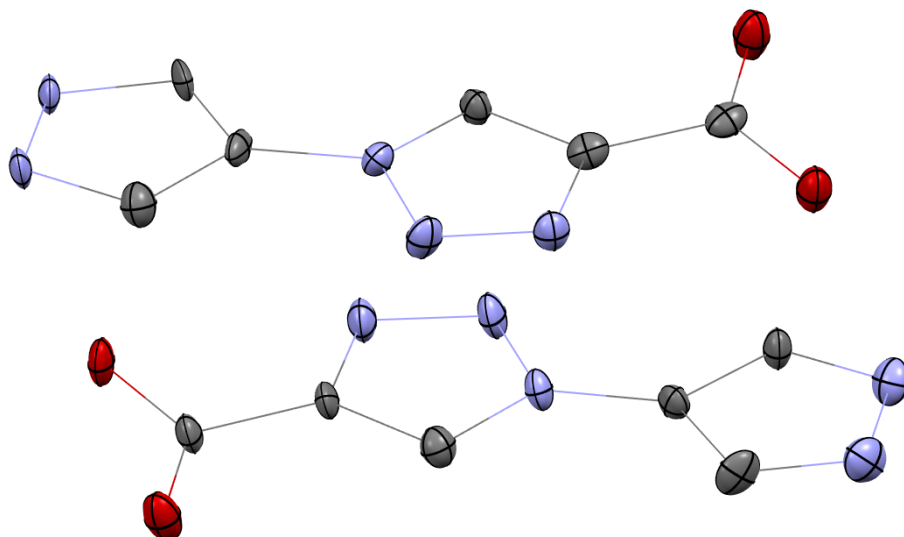


Рис. 1. Асимметрическая единица в кристаллической структуре 1-(пиразол-1-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты по данным РСА. Атомы водорода не показаны

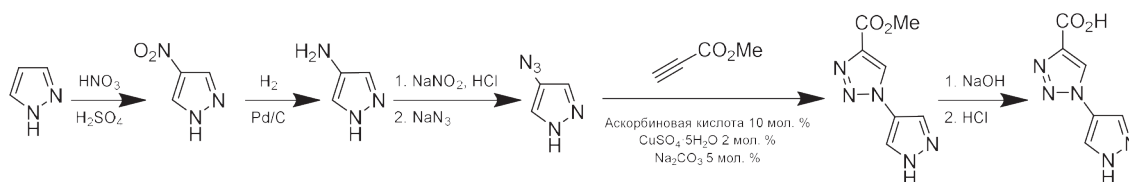


Схема 1.

кислоты была установлена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Асимметрическая единица содержит две молекулы кислоты, расположенные друг над другом в параллельных плоскостях по типу «голова к хвосту» (Рисунок 1). 1,2,3-Триазольные кольца участвуют в π -стэкинге, расстояние между центрами циклов составляет 3,483 Å.

Полученная кислота была использована для синтеза металл-органических координационных полимеров. В качестве металлов были использованы кадмий, цинк и европий. Полимеры синтезировались в различных системах растворителей при 100 °С в течение 24–96 часов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ОТКЛИК НА ТОКСИЧНЫЙ ПРИРОДНЫЙ ПОЛИФЕНОЛ

Д. И. Павлов^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН А. С. Потапов

¹Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирская область, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева 3,
Pavlov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Металл-органические координационные полимеры, или МОКП – это принципиально новый класс соединений, исследовать который активно начали в начале 2000х гг. Они являются результатом самосборки органических лигандов и ионов металлов (или металлических кластеров) в упорядоченные регулярные структуры. Выделяют одно- двух- и трёхмерные металл-органические координационные полимеры. Трёхмерные МОКП, обладающие перманентной пористостью, принято называть металл-органическими каркасами (МОК). Особенность этих материалов заключается в возможности «тонкой настройки» их свойств путём введения необходимых заместителей в структуру лиганда, что зачастую не изменяет структуру МОК. Среди таких свойств могут быть: протонная проводимость, яркая флуоресценция, наличие каталитических центров, способность сорбировать в разы больше одного газа в сравнении с другим (например, этилена по сравнению с этаном). Ярко выраженные люминесцентные свойства МОК можно придать различными способами: используя ионы металлов, обладающих собственной люминесценцией (некоторые РЗЭ), либо вводя в пустоты каркаса молекулы-гости, обладающие яркой эмиссией. Кроме того, возможно использование органических лигандов, обладающих собственной яркой люминесценцией.

МОКП, обладающие свойством флуоресценции, зачастую демонстрируют зависимость своих фотофизических свойств (например, интенсивности или положения максимума эмиссии) от присутствия и концентрации каких-либо веществ в жидкой либо газообразной среде. Аналитами могут выступать самые разные органические вещества: взрывчатые нитроароматические, антибиотики, пестициды. Так же возможно наличие люминесцентного отклика

на присутствие в среде ионов металлов, например, ртути (II) или кадмия (II). Использование МОКП в качестве люминесцентных сенсоров открывает возможность более точного, быстрого и дешевого количественного определения таких веществ, что облегчает задачу контроля их содержания, например, в питьевой воде или продуктах питания. Ранее мы синтезировали ряд новых органических лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, содержащих гетероциклические заместители в положениях 4 и 7 бензольного кольца. Эти вещества обладают собственной яркой эмиссией и, используя их, мы получили ряд координационных полимеров цинка (II) и кадмия (II). Мы подробно изучили стабильность полученных соединений в водных растворах и органических растворителях. Кроме того, мы выяснили, что одно из полученных соединений $[\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{btd})_2(\text{sdc})]$ способно селективно образовывать соединения включения с ортодизамещёнными органическими соединениями состава $([\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{btd})_2(\text{sdc})]@o\text{-Ph})$. Селектив-

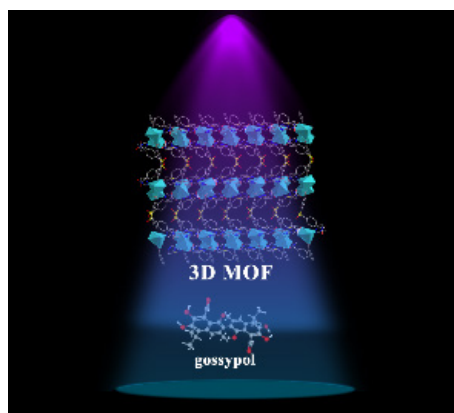


Рис. 1. Графическое представление люминесцентного отклика каркаса на присутствие госсипола. При возбуждении люминесценции светом с длиной волны УФ-диапазона (315 нм) в присутствии госсипола наблюдается тушение люминесценции

ность включения достигается за счет геометрии полостей в структуре координационного полимера. Изучив фотофизические свойства этого соединения и его соединений включения, мы обнаружили, что присутствие ароматического гостя в полости каркаса приводит к смещению максимума эмиссии каркаса, а так же изменению квантового выхода. Мы изучили зависимость величины этого изменения от структуры ароматического гостя, и предложили механизм, стоящий за этим изменением. Это свойство может быть использовано для селективного определения ор-

то-ксилола в смеси ароматических изомеров C_8 . Кроме того, было получено соединение состава $[Cd(im_2btd)(dcps)]$, демонстрирующее селективный отклик люминесценции на присутствие в растворе госсипола – природного токсичного полифенола, содержащегося в большом количестве в семенах хлопчатника.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-20087 (исследование соединений включения) и проект № 23-43-00017 (исследование люминесцентного отклика на госсипол).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА С ФРАГМЕНТОМ 2,4-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И ИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Е. С. Панкратова, В. Н. Кошелев

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Примерова

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект 65, primerova92@yandex.ru

Производные фенола являются широко распространенными антиоксидантами, используемыми в нефтехимической и пищевой промышленности [1, 2]. Антиоксидантная активность фенолов повышается с введением алкильных заместителей в орто- и пара-положение [3]. Ряд различных производных тиазола также проявляет антиоксидантную активность. Одним из наиболее целесообразных методов получения антиоксидантов является синтез соединений, в молекуле которых объединяется несколько функциональных фрагментов. Таким образом, большой интерес представляет синтез соединений, включающих в себя фрагменты 2,4-ди-трет-бутилфенола и замещенных тиазолов.

Удобными стартовыми соединениями для получения тиазолов являются тиосемикарбазоны. В настоящей работе на основе тиосемикарбазона 1 был синтезирован ряд производных тиазола и тиазолидинона, содержащих фрагмент фенола. Тиосемикарбазон 2 был получен путем взаимодействия 2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-

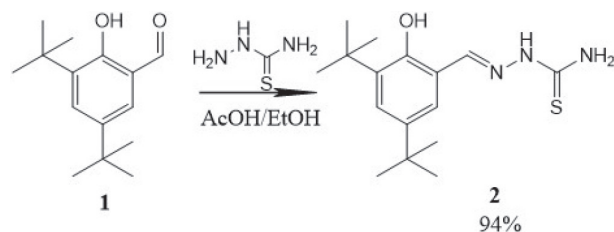


Схема 1.

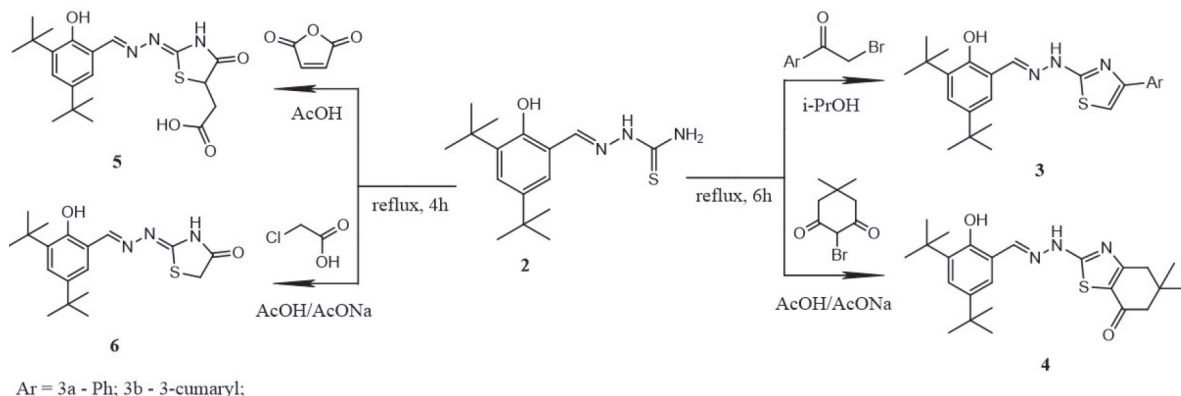


Схема 2.

бензальдегида 1 с тиосемикарбазидом в растворе уксусной кислоты и этанола (1 : 1). Далее при кипячении проводили реакции полученного тиосемикарбазона 2 с хлоруксусной кислотой, бромацетофеноном, бромацетилкумарином, малеиновым ангидридом, бромдимедоном. Были получены вещества с выходом 30–89 %.

Затем был проведен анализ их железовосстанавливающей способности и антирадикальной активности. Опыты показали, что наилучшей железовосстанавливающей способностью обладает вещество 5, которое при этом проявляет низкую антирадикальную активность. Наибольшую антирадикальную активность проявляет вещество 4. Результаты измерений железовосстанавливающей способности представлены на рисунке 1.

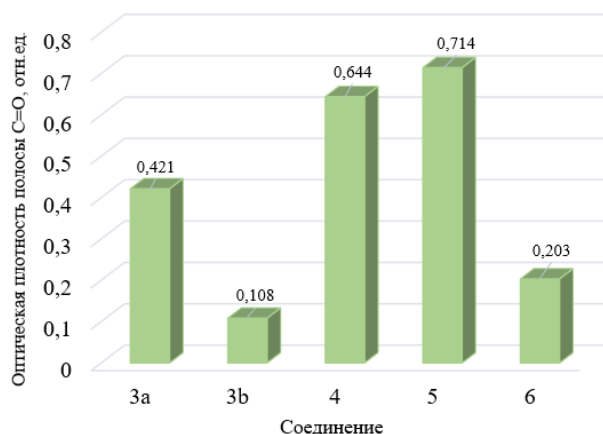


Рис. 1. Результаты анализа железовосстанавливающей способности

Список литературы

1. Bondam A. F. et al. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries // *Trends in Food Science & Technology*, 2022.
2. Karavalakis G. et al. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants // *Energy*, 2011. – V. 36. – № 1. – P. 369–374.
3. Koshelev V. N., Primerova O. V., Vorobyev S. V., & Ivanova L. V. Synthesis, redox properties and antibacterial activity of hindered phenols linked to heterocycles. *Molecules*, 2020. – 25 (10). – 2370–2382.

СИНТЕЗ -F, -Cl, -Br И -CF₃ ЗАМЕЩЕННЫХ Pd/NHC КОМПЛЕКСОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Р. О. Паньков, Д. О. Прима, А. Ю. Костюкович, М. Е. Миняев, В. П. Анаников
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, rpankov@ioc.ac.ru

Развитие и использование Pd/NHC комплексов стало важной практикой в каталитической химии благодаря широким возможностям настройки свойств NHC лигандов, что стимулирует дальнейшие исследования по разработке модификаций Pd/NHC комплексов. Однако до сих пор было представлено небольшое количество комплексов Pd/NHC с акцепторными заместителями. Ранее нами было показано, что введение атома F в состав Pd/NHC комплекса лишь незначительно влияет на его свойства. [1] В на-

стоящей работе получен ряд новых комплексов Pd/NHC с заместителями F, Cl, Br и CF₃ в орто-, мета- и пара-положениях фенильного кольца.

С использованием DFT расчетов и данных РСА проведены исследования зависимости структура-свойство Pd/NHC комплексов. Все полученные комплексы исследованы в качестве катализаторов в реакции C–C кросс-сочетания Мизороки-Хека.

Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

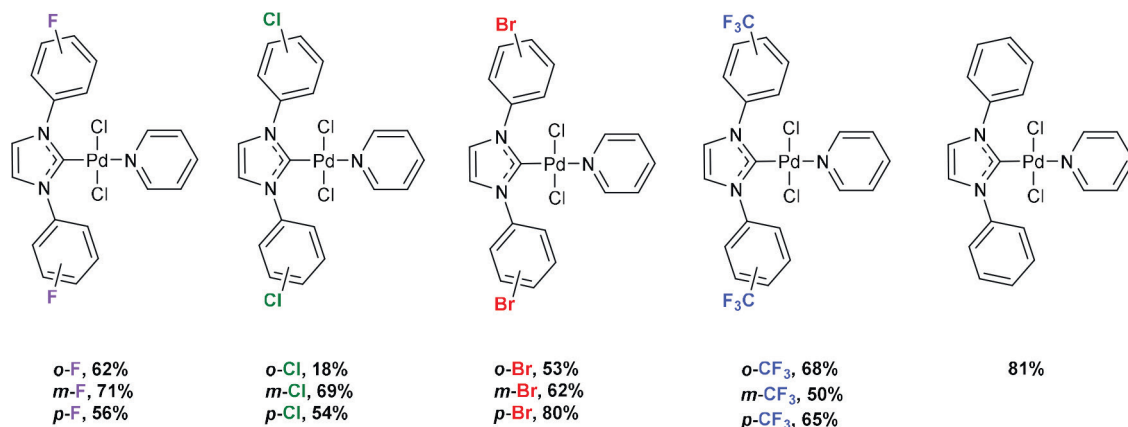


Рис. 1. Полученные Pd/NHC комплексы

Список литературы

1. Prima D. O., Pankov R. O., Kostyukovich A. Y., Minyaev M. E., Burykina J. V., Ananikov V. P. // *Dalton Trans.*, 2022. – V. 51. – P. 9843–9856.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (I) С 1,3-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОМ [Ir(chd)L] В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

И. А. Подоляко

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник И. Ю. Ильин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, ignatpodolyako@outlook.com

Металлорганическое химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) – перспективный метод получения тонкопленочных покрытий с использованием летучих металлорганических соединений. Например, материалы на основе иридия, полученные с помощью этого способа, применяются в катализе, электронике и медицине. Для успешной реализации этого метода необходимо, чтобы исходные соединения обладали подходящими термохимическими свойствами, однако не всегда возможно подобрать оптимальный существующий прекурсор, синтез же новых соединений процесс долгий и доро-

гой. Возможность не тратить ценные реагенты на неперспективные соединения, снизило бы затраты на работу.

В этой работе исследуется связь между свойствами летучих комплексов иридия (I) и их вычисляемыми характеристиками в рамках функциональной теории плотности.

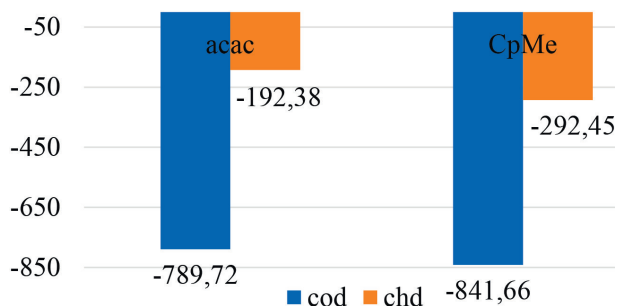
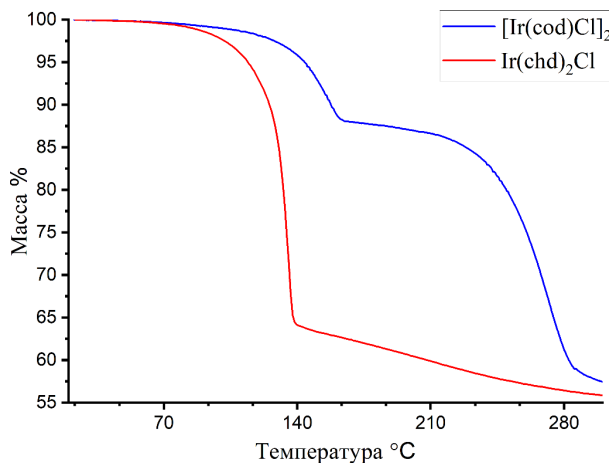


Рис. 1. Сравнение энергии связей Ir–L

Рис. 2. Термограммы для комплексов [Ir(cod)Cl]₂ и Ir(chd)₂Cl

В качестве объекта исследования были выбраны комплексы Ir (I) с 1,3-циклогексадиеном (chd), для сравнения также рассматривались комплексы с 1,5-циклооктадиеном (cod) – популярным лигандом для синтеза летучих комплексов иридия (I). 1,3-циклогексадиен применяется реже, для него в литературе описано соединение $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Me}}]$, где Cp^{Me} – метилциклопентадиенил.

С помощью программного пакета AMS были рассчитаны: энергия связей иридий-лиганд в комплексах $[\text{Ir}(\text{L})\text{acac}]$, $[\text{Ir}(\text{L})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ (где L – cod, chd; acac – ацетилацетонат), для комплек-

сов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и $\text{Ir}(\text{chd})_2\text{Cl}$ энергия связей Ir-cod и Ir-chd соответственно; энергия решетки в комплексах $[\text{IrLCp}^{\text{Me}}]$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{acac}]$.

По результатам теоретических расчетов (рисунок 1) исследуемые комплексы иридия с 1,3-циклогексадиеном должны обладать меньшей устойчивостью и большей летучестью по сравнению с аналогичными комплексами иридия с 1,5-циклооктадиеном. Для комплексов $[\text{Ir}(\text{L})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ данный прогноз согласуется с литературными данными [1]. Аналогичное изменение устойчивости наблюдается для комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и $\text{Ir}(\text{chd})_2\text{Cl}$ (рисунок 2).

Список литературы

1. Härmäläinen J. et al. // *J. Mater. Chem.*, 2010. – Vol. 20. – № 36. – P. 7669–7675.

СИНТЕЗ НОВЫХ ТИАДИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. В. Пучайкина, А. С. Байдалы, К. А. Жежиль, Е. А. Кравченко,
А. М. Мақсым, Б. В. Малик, А. А. Потепнева
Научные руководители – д.х.н., профессор Л. К.Салькеева;
магистр наук, преподаватель А. А. Жортарова

Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова
Химический факультет
berik.malik100@gmail.com

Анализ литературных данных показывает, что основная масса лекарственных препаратов является гетероциклическими соединениями. Среди биологически активных веществ, особо перспективными являются производные серо- и азотсодержащих гетероциклов, в частности тиазолы и тиадiazолы. За последние десятилетия методами высокопроизводительного скрининга (HTS) и комбинаторной химии были отобраны структуры - лидеры, среди которых в медицинскую практику были введены новые лекарственные препараты на основе тиазолов, бензтиазолов, тиадiazолов и их производных [1–3].

Очевидно присутствие в молекуле одновременно атомов азота и серы, их комбинация в различных положениях обычно пятичленного цикла, имеет существенное значение для проявления биологической активности. В этом отношении тиадiazолы, несомненно, имеют существенное значение и интерес к ним объективно обоснован.

Поиск лекарственных веществ для лечения различных заболеваний был актуален во все вре-

мена. В связи с этим существует проблема создания удобных препаративных методов синтеза подобных соединений, изучение их свойств и разработка синтезов на их основе новых эффективных оригинальных лекарственных препаратов широкого спектра действия, что является одним из приоритетных направлений развития фармацевтической науки и промышленности Республики Казахстан с использованием инновационных наукоемких технологий.

Анализ литературных данных показывает использование в реакции синтеза тиадiazолов различных жирных и ароматических кислот. Использование аминокислот в синтезе тиадiazолов ранее не наблюдалось. С этой целью нами проведены синтезы новых тиадiazолов на основе аминокислотной и β-аминопропионовой кислот. Реакции протекают по известной схеме с очень высоким выходом и региоселективностью, о чем свидетельствуют данные ВЭЖХ-анализа реакционной смеси. Особенностью проведения синтеза является использование 25 % серной кислоты и 75 % ПФК.

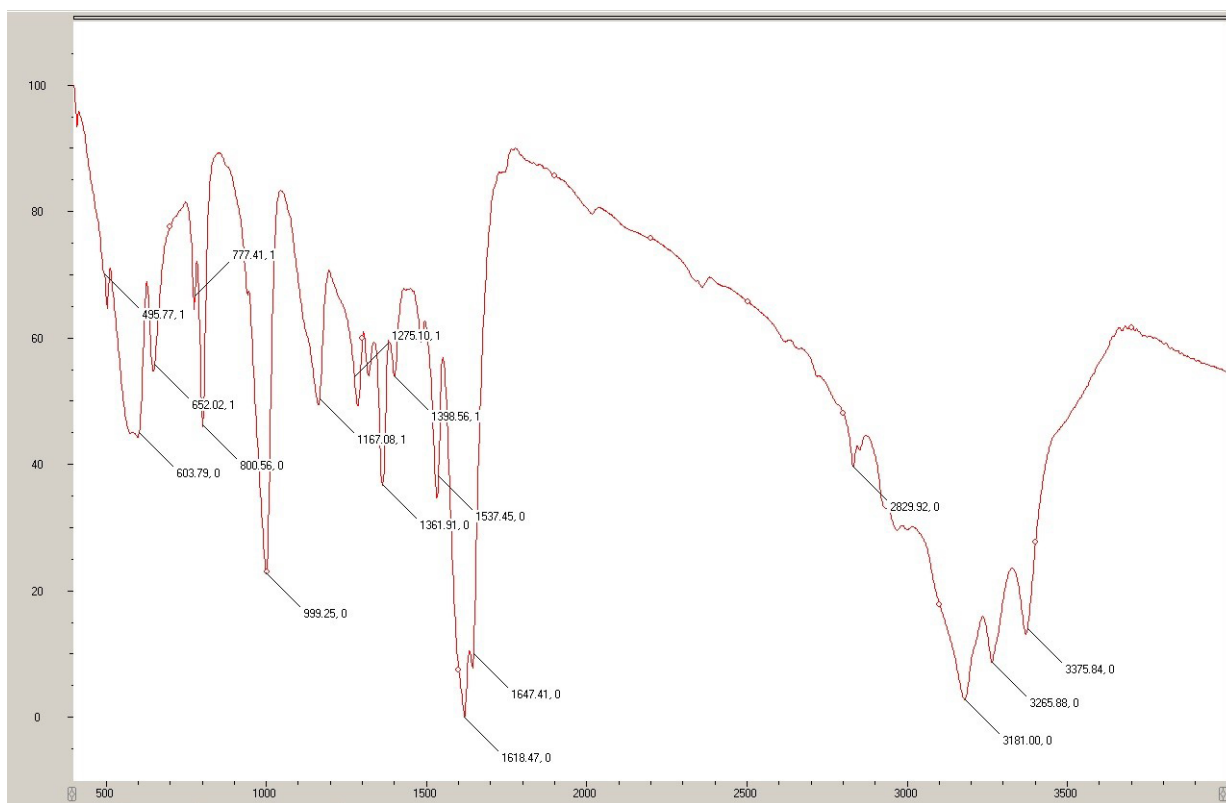
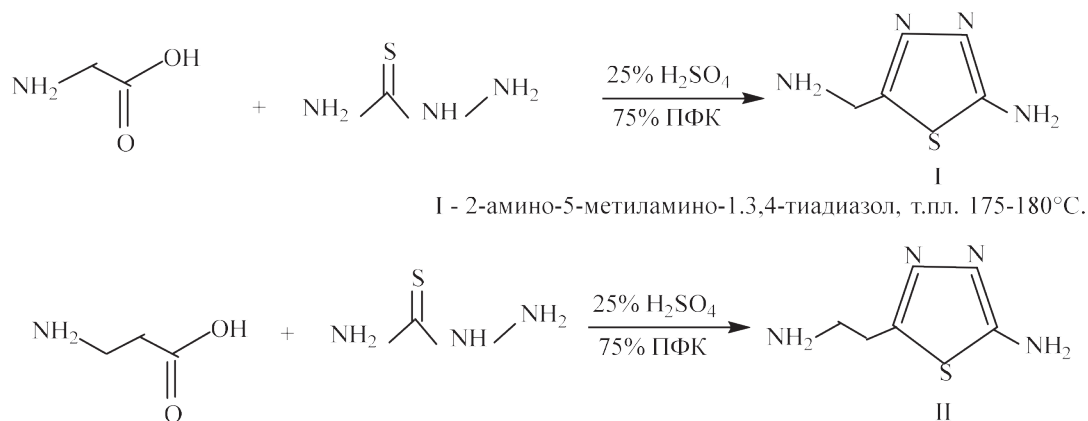


Рис. 1.

Полученные вещества представляют собой светлые, порошкообразные тугоплавкие вещества. Структура синтезированных веществ дока-

заны данными ИК-спектра, в которых наблюдаются валентные колебания (ν , см^{-1}): NH_2 (3375, 3266, 3181), $\text{C}=\text{N}$ (1618, 1647), $\text{C}-\text{H}$ (2829).

Список литературы

1. Qian Zhang, Jiefei Wu, Zexi Pan, Wen Zhang and Wei Zhou. A one-pot synthesis of 2-aminothiazoles via the coupling of ketones and thiourea using I_2 / dimethyl sulfoxide as a catalytic oxidative system // *Journal of Chemical Research*, 2021. – № 1–2, P. 89–94. DOI: 10.1177/1747519820930961.
2. Livio Racané, Kristina Butković, Irena Martin-Kleiner, Marijeta Kralj, Grace Karminski-Zamola, Marijana Hranjec. *Synthesis and Antiproliferative activity in vitro of Amidino Substituted 2-phenylbenzazoles* // *Croat. Chem. Acta*, 2019. – 92 (2). – P. 181–189. DOI: 10.5562/cca3531.
3. Сафаров С. Ш. Докт. дисс. Синтез производных некоторых азот- и серосодержащих гетероциклических систем и их ингибирующие свойства в отношении h-TNAP и MAO. Душанбе, 2022.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС-ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

А. Д. Раджабов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30

В последние десятилетия интерес к области гипервалентного иодакратно вырос. Такой интерес связан с уникальными свойствами данного класса соединений. Одной из самых исследуемых классов соединений в области гипервалентного иода являются диарилиодониевые соли (ДАИС). Диарилиодониевые соли активно используются для арилирования широкого ряда субстратов [1], в органокатализе [2]. По сравнению с рутинно исследуемыми моновалентными соединениями иода, несущими одну сигма дырку, ДАИС обладают двумя сигма дырками в направлении двух C–I связей. Также, являясь легкополяризуемым, атом иода в виде катиона обладает большим сигма-дырочным потенциалом по сравнению с моновалентными аналогами. Перечисленные преимущества обуславливают интерес и использование ДАИС, как структурных элементов, в области кристаллохимического дизайна невалентно-связанных супрамолекулярных систем [3].

Основными стратегиями изменения и усложнения супрамолекулярных сборок на основе ДАИС является усложнение катионной и/или анионной части. Усложнение катионной части молекулы может значительно повлиять на характер супрамолекулярной сборки. С целью усложнения катионной части, в структуру ДАИС возможно введение дополнительных донорных центров связывания. Таким дополнительным центром связывания может выступать второй иодониевый центр. Такого рода соединения как бис-диарилиодониевые соли будут нести уже не

две сигма дырки в одном молекулярном объекте, а четыре, что может значительно усложнить картину супрамолекулярной сборки. Данную стратегию мы осуществили в настоящей работе проводя синтез, характеризацию исследуя кристаллическую структуру бис-диарилиодониевых солей.

Для синтеза целевых молекул были использованы такие субстраты как 1,4-диодбензол и 4,4'-диодбифенил. Синтез целевых молекул производился в две стадии. На первой стадии была проведена оптимизация реакционных условий и непосредственно синтез промежуточных бис-(гидрокси(тозилокси))иодаренов **1** из диодаренов с помощью окисляющего агента *m*CPBA и толуолсульфокислоты. На втором этапе также была проведена оптимизация и уже синтезированы целевые бис-диарилиодониевые соли **2** (Схема 1).

Выход соединений **1** составил 99 % и 100 % соответственно для *n* = 1 и 2. Выход целевых

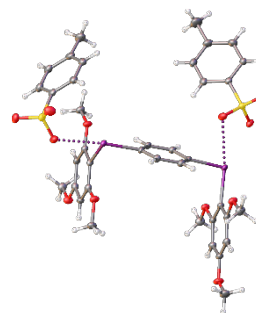
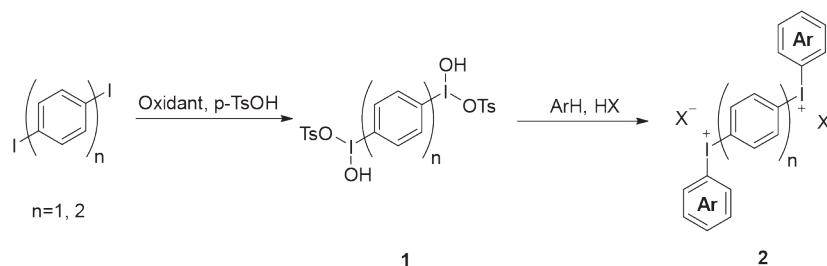


Рис. 1. Кристаллическая структура 1,4-фенилен-бис((2,4,6-триметоксифенил)иодоний) тозилата



Ar = 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, Ph, Mesityl, Anisyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl
X = TsO⁻, TfO⁻

Схема 1. Синтез бис-диарилиодониевых солей

соединений **2** варьировался от 53 % до 98 %. Структура полученных бис-диарилиодониевых солей была доказана современными методами физико-химического анализа. Также для некоторых представителей ряда были выращены кри-

сталлы и их структура была изучена методом рентгеновской дифракции (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 21-73-00148 и проекта Мега-грант № 075-15-2021-585.

Список литературы

1. Villo P., Olofsson B. *Arylations Promoted by Hypervalent Iodine Reagents* // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. Wiley, 2018. – P. 1–61.
2. Sutar R. L., Huber S. M. *Exploration of Halogen Bonding for the Catalysis of Organic Reactions* // *Supramolecular Catalysis*. Wiley, 2022. – P. 413–426.
3. Soldatova N. S. et al. *Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks* // *Chem Sci.*, 2022. – Vol. 13. – № 19. – P. 5650–5658.

ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЯГКООСНОВНЫХ ДИТОПНЫХ ЛИНКЕРОВ

А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. Н. Бочкарев

ИМХ РАН им. Г. А. Разуваева
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, atonrog@gmail.com

Среди люминесцентных координационных соединений лантаноидов с сенсibiliзирующими лигандами особенный интерес сегодня вызывают координационные полимеры (КП), в том числе металл-органические каркасные структуры (МОКС). Этот интерес связан как с уникальными люминесцентными характеристиками самих лантаноидов, так и с преимуществами МОКС, обеспечивающими возможность влияния структурных факторов на конечные свойства получаемых материалов. Подобные соединения перспективны в качестве сцинтилляторов и люминесцентных сенсоров, могут использоваться в нелинейной оптике и выступать как гетерогенные катализаторы.

В данной работе рассмотрен синтез ряда ранее неизвестных мягкоосновных линкеров - дитопных меркаптотиазолов и их применение для синтеза КП. Ранее нами было установлено, что подобные соединения способны образовывать молекулярные комплексы и 2D КП, содержащие ионы натрия [1].

Реакциями соответствующих силиламидов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$,

Yb) с протонированным дитопным лигандом бензо[1,2-:4,5]бис(тиазол)-2,6-дитиолом (H_2L) в ДМСО получены лантаноидсодержащие ионные комплексы $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}]_{1,5}$, где ион лантаноида координирован восемью молекулами диметилсульфоксида, а анионный дитиолятный лиганд присутствует в депротонированной форме. Установлено, что в смеси растворителей диметилсульфоксид-диоксан ионные соли трансформируются в 2D координационные полимеры лантаноидов $[\text{LnL}_3(\text{DMSO})_3]_n$, проявляющие характеристичную металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне. 2D КП полимер неодима был охарактеризован рентгеноструктурно. С использованием методов время-разрешенной ФЛ спектроскопии были установлены времена жизни возбужденных состояний в диапазоне 2–12 μs . Продемонстрированы сенсibiliзирующие свойства бензо[1,2-:4,5]бис(тиазол)-2,6-дитиола.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-73-10115.

Список литературы

1. Rogozhin A. F. et. all // *Novel ditopic 2-mercaptothiazoles and their sodium salts: synthesis, structural diversity and luminescence* / *New J. Chem.*, 2022. – 46. – 13987–13995.

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ЦИНКА НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ(1H-ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)БЕНЗО[С][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

В. В. Розанова

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник лаборатории металлоорганических координационных полимеров ИНХ СО РАН В. В. Матвеевская

Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, rozavictory@gmail.com

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой новый класс материалов гибридной природы, которые сочетают в себе свойства как органических, так и неорганических материалов. МОКП обладают стабильностью при высоких температурах, высокой степенью кристалличности и характеризуются большой площадью поверхности. МОКП образованы путем соединения ионов металлов с органическими лигандами, в следствие чего этот класс соединений отличается чрезвычайным структурным разнообразием.

Люминесцентные координационные полимеры привлекают особое внимание, поскольку могут использоваться в качестве сенсоров с люминесцентным откликом на различные аналиты [1–2]. С помощью подбора лигандов с заданными люминесцентными характеристикам могут быть получены эффективные и селективные сенсоры для детектирования широкого ряда аналитов, таких как катионы тяжелых металлов, нитроароматические соединения, антибиотики и т. д. В качестве аналитического сигнала в таком случае выступает изменение фотофизических свойств МОКП в присутствии аналита.

Одним из основных подходов к синтезу люминесцентных координационных полимеров является использование лигандов–флуорофоров. В качестве таких лигандов могут быть использованы производные бензо-2,1,3-оксадиазола, демонстрирующие яркую люминесценцию и высокие значения квантовых выходов [3]. В данной работе нами был получен первый пример МОКП на основе производного бензо-2,1,3-оксадиазола, замещенного имидазолом – 4,6-ди(1H-имидазол-1-ил)бензо[с][1,2,5]оксадиазола.

По реакции 4,6-ди(1H-имидазол-1-ил)бензо[с][1,2,5]оксадиазола (L) с терефталевой кислотой (H₂BDC) и нитратом цинка (II) был получен МОКП состава [Zn(BDC)L]_n (Схема 1).

Полученный МОКП был охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии, фазовая чистота была доказана с помощью рентгенофазового анализа. Молекулярная структура соединения 1 приведена на рисунке 1.

МОКП демонстрирует яркую люминесценцию с максимумом в районе 490 нм. Квантовый выход составил 23 % и время жизни люминесценции 16 нс. Для полученного соединения была проведена оценка люминесцентного отклика на

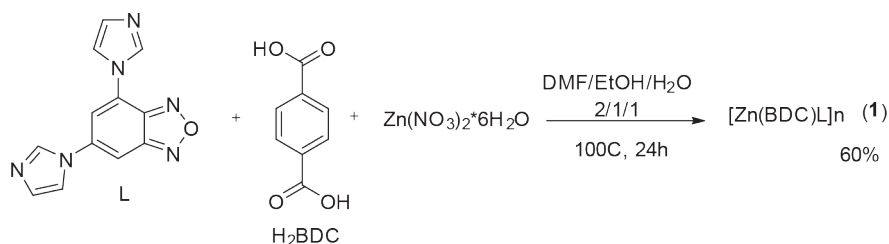


Схема 1. Синтез [Zn(BDC)L]_n (1)

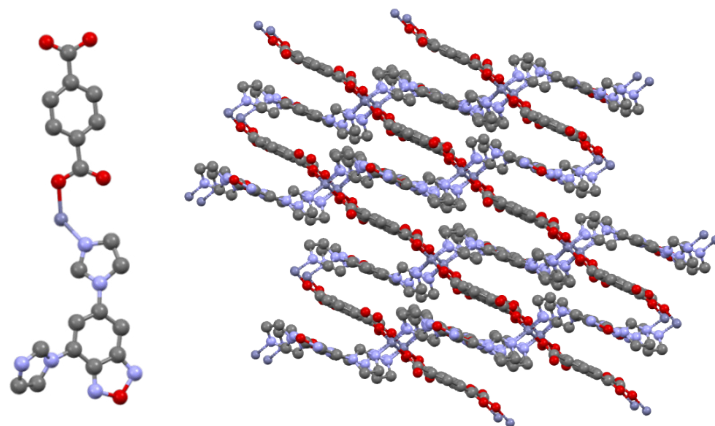


Рис. 1. Молекулярная структура МОКП 1

присутствие некоторых антибиотиков и катионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-43-00017).

Список литературы

1. Chai B. L.; Yao S. L.; Xie X.; Xu H.; Zheng T.-F.; Li J.-Y.; Chen J. L.; Liu S. J.; Wen H. R. *Cryst. Growth Des.*, 2022. – 22. – 277–284.
2. Pavlov D. I., Sukhikh T. S., Ryadun A. A., Matveevskaya V. V., Kovalenko K. A., Benassi E., Fedin V. P. and Potapov A. S. // *J. Mater. Chem. C.*, 2022. – 10. – P. 5567–5575.
3. Frizon Tiago E. A., Vieira André A., da Silva Fabricia N., Saba Sumbal, Farias Giliandro, de Souza Bernardo, Zapp Eduardo, Lôpo Michell N., Braga Hugo de C., Grillo Felipe, Curcio Sergio F., Cazati Thiago, Rafique Jamal // *Frontiers in Chemistry*, 2020. – 8.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА/2,2'-БИПИРИДИНА

П. Е. Савиных^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. Ю. А. Голубева^{1,2,3}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 3

²Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1

³Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики ФИЦ ФТМ
630060, Новосибирск, ул. Тимакова 2/12, p.savinykh@g.nsu.ru

Диагностика и лечение злокачественных новообразований представляют собой одну из главных проблем современной медицины. Важную роль в химиотерапии опухолей играют препараты, содержащие в своём составе ионы металлов, среди которых наиболее действенными являются комплексы платины (II): цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин. Однако их терапевтическое применение приводит к многочисленным побочным эффектам, связанным, прежде всего, с абииогенностью платины. К числу са-

мых распространённых относятся нефро-, нейро- и ототоксичность, миелосупрессия, формирование резистентности и даже способность к повреждению ДНК [1]. В связи с этим ведётся активный поиск новых цитотоксичных координационных соединений биогенных переходных металлов, одним из которых является медь. Ионы меди вовлечены в различные физиологические процессы и участвуют в работе ряда окислительно-восстановительных металлоферментов. Комплексы меди – одни из перспектив-

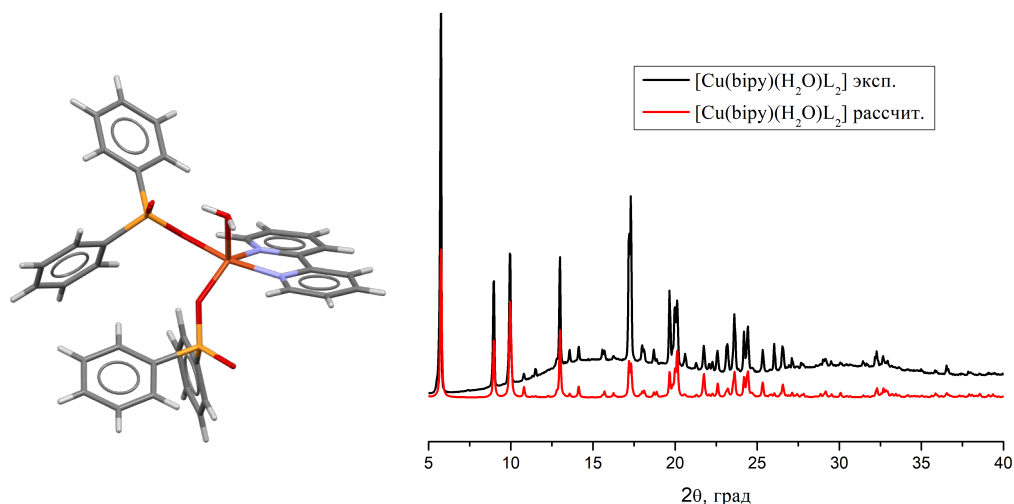


Рис. 1. Структура $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$ и сравнение его теоретической и экспериментальной дифрактограмм

ных кандидатов для получения противоопухолевых препаратов с высокой селективностью и низкой токсичностью по отношению к здоровым тканям [2].

В рамках данной работы проведены синтез и характеристика серии комплексов меди (II) с дифенилфосфиновой кислотой (HL) и производными 1,10-фенантролина или 2,2'-бипиридина: 1,10-фенантролином (phen), 4,7-диметил-1,10-фенантролином (dmphen), 5-хлоро-1,10-фенантролином (Cl-phen), 2,2'-бипиридином (bipy) и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (dmbipy). Основу методики синтеза составляет растворение навески соответствующего олигопиридина в этиловом или изопропиловом спирте с последующим прибавлением навески $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HL.

Синтезированные комплексы охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, их молекулярные и кристаллические структуры установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Состав полученных соединений в

большинстве экспериментов описывается общей формулой $[\text{Cu}(\text{олигопиридин})(\text{H}_2\text{O})_x\text{L}_2]$, где $x = 0, 1, 2$. В частности, в $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$ окружение центрального атома меди составляют два атома азота хелатно-координированной молекулы bipy и три атома кислорода двух монодентатно-координированных анионов дифенилфосфиновой кислоты и одной молекулы воды (рис. 1). Координационный полиэдр атома меди представляет собой искаженную квадратную пирамиду.

С помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 исследована цитотоксическая активность комплексов и лигандов на клеточной линии карциномы гортани человека Her2 и неопухолевых фибробластах человека MRC-5. Для большинства комплексов выявлена выраженная цитотоксическая активность в микромолярном диапазоне концентраций по отношению к опухолевым клеткам Her2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10207).

Список литературы

1. Wehbe M., Leung A. W. Y., Abrams M. J., Orvig C., Bally M. B. // *Dalt. Trans.*, 2017. – V. 46. – № 33. – P. 10758–10773.
2. Guk D. A., Krasnovskaya O. O., Beloglazkina E. K. // *Russ. Chem. Rev.*, 2021. – V. 90. – № 12. – P. 1566–1623.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИНОВ НА ОСНОВЕ ТРИПТАНТРИНА

Е. И. Самородова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, betani47@gmail.com

Синтез и исследование азотсодержащих гетероциклических соединений перспективно в плане получения новых лекарственных препаратов на их основе. Некоторые производные индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-диона (триптантрина) (1) обладают выраженными противовоспалительными свойствами, являются специфическими ингибиторами киназ JNK1-3 и циклооксигеназы-2. Они ингибируют биосинтез простагландинов и лейкотриенов, подавляют активность NO-синтазы. Кроме того, ранее была исследована роль оксимной группировки в ядре триптантрина для связывания с активными центрами ферментов, участвующих в воспалительных реакциях и фосфорилировании c-Jun [1].

Целью настоящего исследования являлась разработка методов синтеза новых азинов на основе триптантрина из гидразона триптантри-

на (2) и замещенных бензальдегидов. Первый представитель азинов такого типа был получен нами в работе [2].

Гидразон триптантрина (2) был получен по методике [3], использованной ранее для получения гидразона 11*H*-индено[1,2-*b*]хинокса-лин-11-она. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker (400 МГц).

На первом этапе работы получали соединение (2) (Рисунок 1), вторым этапом являлся синтез соответствующих азинов (Рисунок 2).

Таким образом, в ходе исследования был получен ряд азинов на основе триптантрина с хорошими выходами, оптимизирована методика синтеза гидразона триптантрина (2). Структуры полученных соединений подтверждены спектрами ЯМР ¹H.

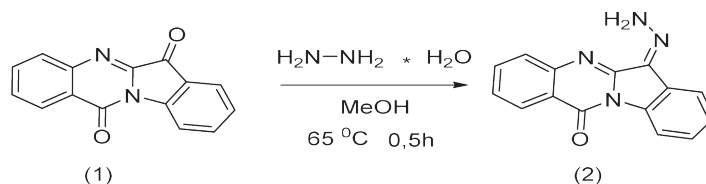


Рис. 1. Схема синтеза гидразона триптантрина

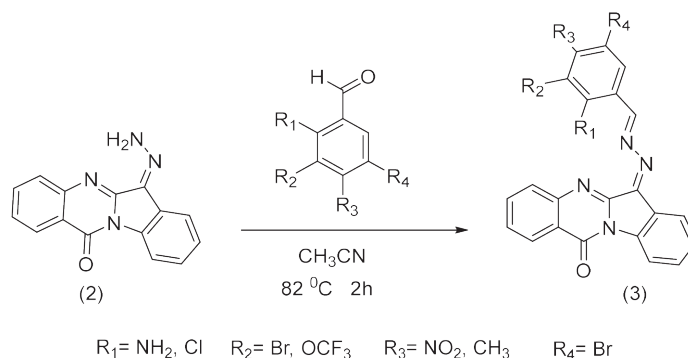


Рис. 2. Схема синтеза азинов триптантрина

Список литературы

1. Igor A. Schepetkin, Anastasia R. Kovrizhina, Ksenia S. Stankevich, Andrei I. Khlebnikov, Liliya N. Kirpotina, Mark T. Quinn, Matthew J. Cook // *Frontiers in Pharmacology*, 2022. – September 12. 13:958687.
2. Kovrizhina A. R.; Samorodova E. I.; Khlebnikov A. I. // *Molbank*, 2021. – M1299.
3. G. Balamurugan, S. Velmathi. // *Sensor and Actuators*, 2018. – B: № 256. – P. 126–134.

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИГИДРОПИРИМИДИНТИОНОВ С ФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

А. Д. Сергеева, Э. Р. Сабитов, О. В. Примерова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Кошелев

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект 65, primerova92@yandex.ru

На данный момент вещества синтезированные на основе реакции Биджинелли являются востребованными в фармакологической отрасли. Реакция Биджинелли является важной многокомпонентной реакцией, которая представляет собой реакцию конденсации ароматического альдегида, мочевины или тиомочевины и этилацетоацетата в растворе этанола. Интерес к данной реакции вырос также в связи с доступностью реагентов.

Данная методика является ключевой, с ее помощью наиболее простым методом получают производные дигидропириимидина, которые являются промежуточными продуктами для синтеза соединений, используемых в противоопухолевом, противовоспалительном, противотуберкулезном, антимикобактериальном, антиоксидантным, фунгицидным, гипотензивным действием. Некоторые из них используются как блокаторы кальциевых каналов [2]. В настоящее время производные дигидропириимидинонов представляют особый интерес, так как могут быть использованы как противоопухолевые препараты [3].

Известно, что производные фенола обладают высокой антиоксидантной активностью

[1], и введение в структуру органического соединения фрагмента пространственно-затрудненного фенола добавляет или улучшает антиоксидантные свойства.

Введение в структуру дигидропириимидинового производного фрагмента пространственно-затрудненного фенола добавляет к вышеуказанным свойствам ДГПИМ также и улучшенные антиоксидантные свойства, что делает полученные соединения интересными для исследования.

В настоящем исследовании проведена разработка препаративных методов получения производных дигидропириимидинов с фенольными фрагментами. В качестве стартовых соединений были взяты ванилин, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегид, 2-гидрокси-5-нитробензальдегид. Реакцию проводили в различных условиях с использованием таких катализаторов, как церий-аммоний нитрат (CAN), соляная кислота, хлорид железа (III). По результатам, лучшими условиями для реакции Биджинелли с участием (тио)мочевины и ацетоуксусного эфира является использование в качестве катализатора 10 % мол. церий-аммоний нитрат (CAN), реакция проводится в растворе этанола при на-

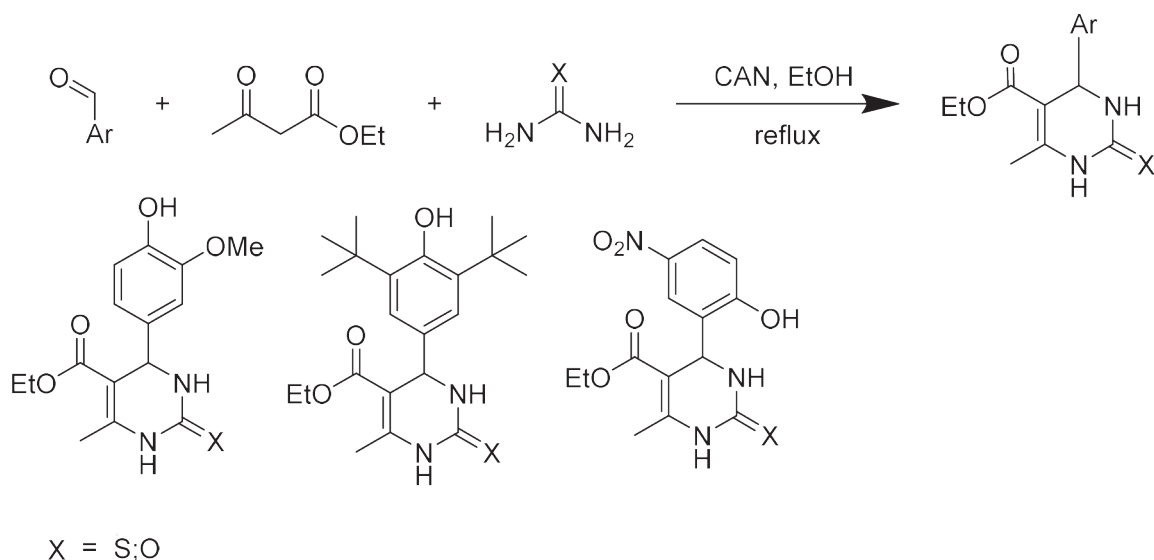


Схема 1.

гревании. При этом выходы продуктов составили 20–35 %, выход может быть повышен за счет рецикла. Структура полученных соединений доказана методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

Данные вещества являются перспективными антиокислителями, так как способны преры-

вать радикальные процессы или разрушать уже образовавшиеся перекиси. По результатам анализа антиокислительной активности полученных веществ с помощью метода ABTS наиболее высокую антирадикальную активность показали вещества, полученные из ванилина с мочевиной и тиомочевиной.

Список литературы

1. Rice-Evans C., Miller N., Paganga G. *Antioxidant properties of phenolic compounds* // *Trends in plant science*, 1997. – V. 2. – № 4. – P. 152–159.
2. Nagarajaiah H., Mukhopadhyay A., Moorthy J. N. *Biginelli reaction: an overview* // *Tetrahedron Letters*, 2016. – V. 57. – № 47. – P. 5135–5149.
3. Li Y. et al. *Anticancer polymers via the Biginelli reaction* // *ACS Macro Letters*, 2020. – V. 9. – № 9. – P. 1249–1254.

ПЕРЕГРУППИРОВКА БОУЛТОНА-КАТРИЦКОГО В РЯДУ ФУРОКСАНИЛГИДРАЗОНОВ

В. А. Середа, Л. Л. Ферштат

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, vera.sereda@gmail.com

Азол-азольные перегруппировки протекают в гетероциклических системах, содержащих трехатомный заместитель с терминальным нуклеофильным фрагментом, по схеме 1, предложенной Боултоном и Катрицким в середине прошлого века. Такие перегруппировки представляют интерес как с механистической, так и с синтетической точки зрения: они предоставляют подход к различным гетероциклическим соединениям и соответствуют принципу экономии атомов [1].

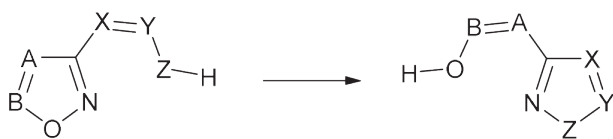


Схема 1.

Нуклеофильный фрагмент боковой цепи исходного соединения атакует азольный атом азота, за чем следует разрыв связи N–O и образование нового азола. Эта перегруппировка характерна для пятичленных гетероциклов, содержащих слабую эндоциклическую связь N–O, например, таких как изоксазолы и 1,2,4-оксадиазолы. 1,2,5-Оксадиазол-2-оксиды (фуроксаны), ставшие объектом нашей работы, также способ-

ны вступать в эту реакцию. Более того, азол-азольная перегруппировка была открыта при изучении нитрозамещенного бензофуроксана: в изначальном варианте именно такая реакция получила название перегруппировки Боултона-Катрицкого. Эта реакция не представляет интереса с синтетической точки зрения, поскольку ее продукт является региоизомером исходного фуроксана. Однако в других случаях для неконденсированных соединений она может стать эффективным синтетическим путем для получения гетероциклических систем разной сложности. Как правило, моноциклические перегруппировки инициируются термически, фотохимически или при действии основания. В некоторых случаях они могут быть обратимыми.

В нашей работе изучалась моноциклическая азол-азольная перегруппировка в ряду фуроксанилгидразонов как способ получения производных 2H-1,2,3-триазола. Эта реакция изучалась ранее в нашей лаборатории [2]. Нами были проведены расширение ряда субстратов, оптимизация условий, а также расширенный поиск оснований, способных индуцировать эту реакцию. Была проведена серия как термически индуцированных перегруппировок, так и основно-индуцированных (схема 2).

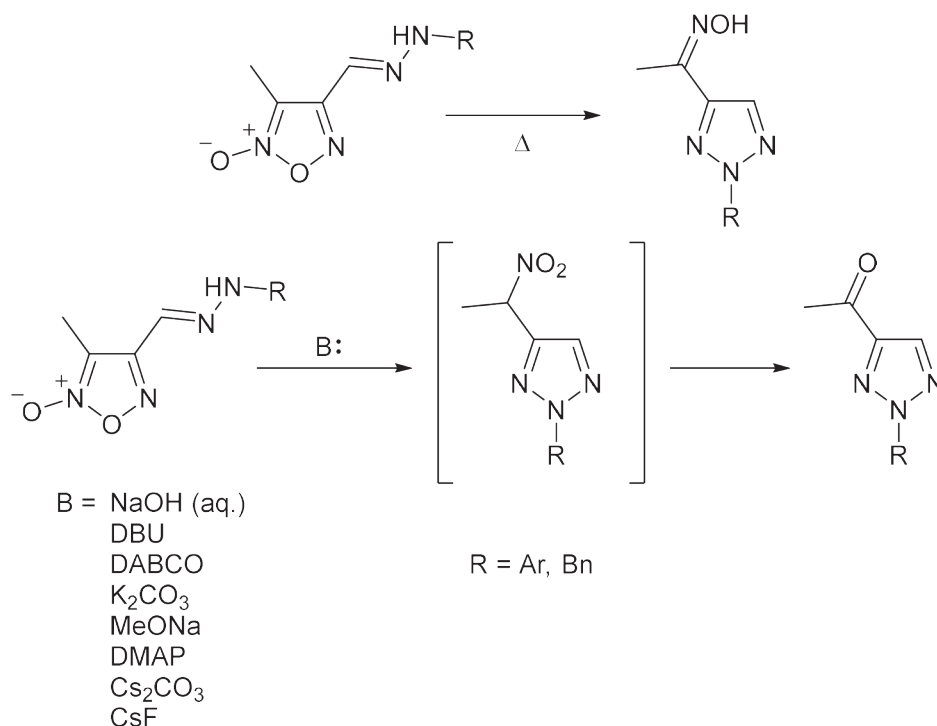


Схема 2.

Выделенные триазолы были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии,

структура 5-ацетил-2-фенил-2H-1,2,3-триазола была подтверждена методом РСА.

Список литературы

1. Makhova N. N., Ovchinnikov I. V., Kulikov A. S., Molotov S. I., Baryshnikova E. L. // *Pure and Applied Chemistry*, 2004. – V. 76. – № 9. – P. 1691–1703.
2. Baryshnikova E. L., Makhova N. N. // *Mendeleev Communications*, 2000. – V. 10. – № 5. – P. 190–191.

СИНТЕЗ АДАМАНТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛИНА И ДИГИДРОБЕНЗОФУРАНА ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ХЕКА

М. В. Сизова, М. А. Ашаткина, А. Н. Резников, Ю. Н. Климочкин
 Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Резников

Самарский государственный технический университет
 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, sizmakhom@mail.ru

Производные адамантана обладают широким спектром биологической активности и зачастую находят применение в качестве противовирусных и нейротропных препаратов [1]. Полициклические соединения, сочетающие гетероциклический и липофильный адамантовый фрагменты, представляют особый интерес при создании новых лекарственных препаратов. В настоящей работе представлен метод получения адамантилзамещенных производных

индолина и дигидробензофурана внутримолекулярной восстановительной реакцией Хека в присутствии комплексов палладия.

На первом этапе получали о-бромзамещенные ароматические эфиры **3a** и амиды **3b–c** реакцией 2-(адамантан-1-ил)аллилбромида **2** с 2-бром-4-метилфенолом **1a** или амидами **1b–c**.

Циклизацию эфира **3a** и амидов **3b–c** проводили посредством внутримолекулярной восстановительной реакции Хека с получением

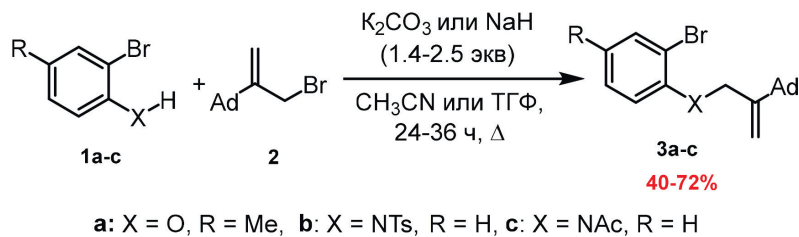


Схема 1.

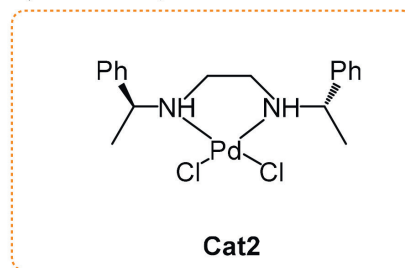
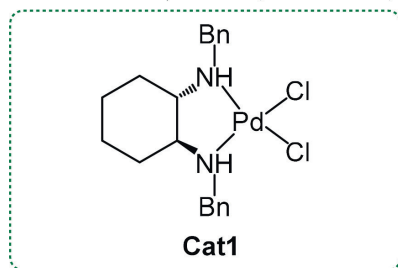
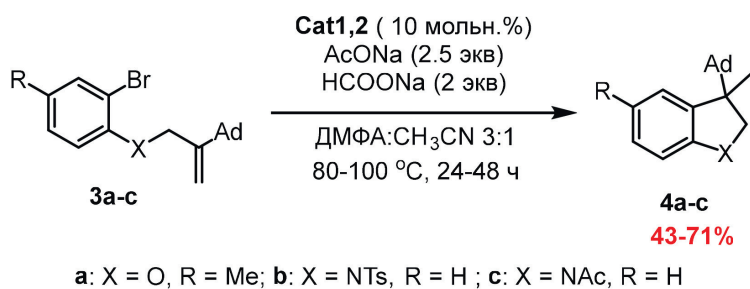


Схема 2.

производных дигидробензофурана **4a** и индолина **4b–c**. Был проведен скрининг различных катализаторов на основе палладия. Исследованы комплексы с моно- и бидентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами. Наибольший выход 2,3-дигидробензофурана **4a** (43 %) достигается в присутствии комплекса **Cat1**, в то время как для индолинов **4b–c** наибольшие выходы (71 и 63 % соответственно) получены при использовании **Cat2** [2]. Это первый пример успешного использования комплексов палладия с вицинальными диаминами как катализаторов восстановительной реакции Хека.

Для соединения **4b** получены данные РСА.

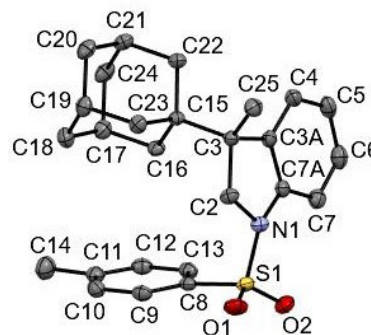


Схема 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20096).

Список литературы

1. (a) Wanka L., Iqbal K., Schreiner P. R. // *Chem. Rev.*, 2013. – V. 113. – № 5. – P. 3516–3604.
2. (b) Joubert J., Geldenhuys W. J., Van der Schyf C. J., Oliver D. W., Kruger H. G., Govender T., Malan S. F. // *ChemMedChem.*, 2012. – V. 7. – № 3. – P. 375–384.
3. Reznikov A. N., Ashatkina M. A., Vostruhina S. Yu., Klimochkin Yu. N. // *Tetrahedron Lett.*, 2023. – V. 116. – 154322.

СИНТЕЗ БУТИЛОВОГО ЭФИРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Е. В. Славнов, Д. Е. Семёнов

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Хабибрахманова

Самарский государственный технический университет г. Новокуйбышевске
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

Одним из известных растворителей, которые относятся к классу сложных эфиров, получаемый реакцией взаимодействия карбоновой кислоты с бутанолом – бутилацетат. Полученный эфир может применяться в лакокрасочной промышленности, при производстве полимеров, а также в синтезе органических веществ. Благодаря своему сладко-фруктовому запаху бутилацетат нашел своё применение в косметической промышленности [1–3].

Синтез осуществляется в присутствии кислотного катализатора и описывается следующей реакцией: схема 1.

В данном исследовании синтез бутилового эфира уксусной кислоты проводился в присутствии обычно используемого гомогенного катализатора – серной кислоты, и гетерогенных катализаторов – катионита КУ-2 и AMBERLYST.

Преимущество гетерогенных катализаторов по сравнению с традиционным, заключается в исключении стадии промывки реакционной смеси после синтеза. Кроме этого, данные каталитические системы исключают один из основных недостатков кислотных катализаторов – процесс коррозии.

При одних и тех же соотношениях исходных веществ (бутанол и уксусная кислота) в синтезе были использованы все три типа катализаторов.

Эксперимент проводили в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина-Старка и обратным холодильником (рис. 1). Были добавлены фарфоровые кипелки для равномерного

нагревания смеси. Реакционную смесь нагревали в течении 2,5 часов до прекращения выделения воды. По мере накопления жидкости в насадке Дина-Старка верхний слой (бутанол-1) возвращается в реакционную колбу, а нижний слой (вода) сливали небольшими порциями в пробирку.

Полученный бутилацетат помещали в перегонный аппарат снабженный насадкой Кляйзена, прямым холодильником, и ртутным термометром на 150 °С. В результате процесса перегонки было получено две фракции. Для дальнейшего исследования была использована

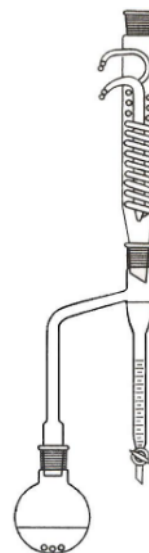


Рис. 1. Прибор для азеотропного отделения воды с использованием насадки Дина-Старка

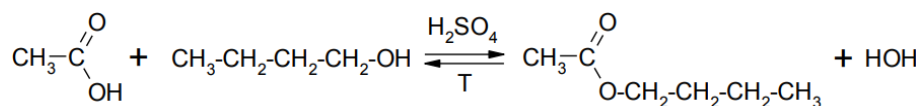


Схема 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения

№ опыта	Отгон бутилацетата при t = 124–128 °С	Качество бутанола		Теоретический выход бутилацетата	Практический выход бутилацетата
		Коэффициент рефракции	Массовая доля бутилацетата		
1	37,0563	1,3935	99,001 %	63,525	57,75 %
2	40,7991	1,3935	98,312 %	63,525	63,14 %
3	36,1982	1,3933	90,4253 %	63,525	59,57 %

фракция № 2 с температурой кипения 123 °С. В результате был получен чистый бутилацетат.

После проведения синтеза для идентификации целевого продукта – бутилового эфира уксусной кислоты были использованы инстру-

ментальные методы анализа. Чистота полученного соединения была подтверждена с помощью хроматографического метода и рефрактометрического анализа.

Список литературы

1. Галкина И. В. Основы химии биологически активных веществ: Учебное пособие для вузов. – Казань: Казанский государственный университет, 2009. – 152 с.
2. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. – М.: Мир, 1973. – Ч. 1. – 620 с. – Ч. 2. – 591 с.
3. Скоморохов М. Ю., Ширяев А. К., Климочкин Ю. Н. Ацилирование: Методическое пособие. – Самара, 2005. – 44 с.

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ АЛЬДОЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ γ-ПИРОН-КАРБАЛЬДЕГИДОВ – ПУТЬ К СИНТЕЗУ ХИРАЛЬНЫХ 2,4-ДИГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

М. В. Смирнов^{1,2}, А. С. Кучеренко¹, С. Г. Злотин¹
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. С. Кучеренко¹

¹ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, maksim.smirnov@chemistry.msu.ru

К числу важнейших реакций в органическом синтезе относится асимметрическая **альдольная реакция**. Ее синтетическая ценность заключается в возможности получения хиральных фрагментов (β-гидроксикетоны, спирты), встречающихся в антибиотиках, феромонах и других биоактивных соединениях. Часто в молекуле также присутствует карбоксильная группа или ее производные (сложные эфиры, амиды и др.) (Рисунок 1).

Существующие подходы к синтезу хиральных 2,4-дигидроксикарбоновых кислот основаны на разделении рацематов или использовании неудобного в работе полимерного этилглиоксидата. Мы предложили [1] использовать производное доступной койевой кислоты стабильный γ-пирон-карбоксальдегид как карбонильную компоненту альдольной реакции. После его введения в реакцию с альдегидами и кетонами по-

лучающиеся продукты катализа могут быть легко превращены в требуемые хиральные кислоты с помощью реакции окислительной фрагментации гетероцикла.

После оптимизации условий была расширена субстратная область реакции (в реакцию с γ-пирон-карбальдегидом вводили альдегиды и кетоны различного строения). Было получено более 20 продуктов катализа с отличными выходами (до 90 %) и выдающимися значениями *dr* (*анти/син* до > 99/1) и *ee* (до 98 %) (Схема 2).

Некоторые продукты катализа были превращены в хиральные производные 2,4-дигидроксикарбоновых кислот. Из производного 3,3-диметилбутановой кислоты был синтезирован лекарственный препарат декспантенол (Схема 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-13-00250.



Рис. 1. Биоактивные соединения с 2,4-дигидроксикарбоксильным фрагментом

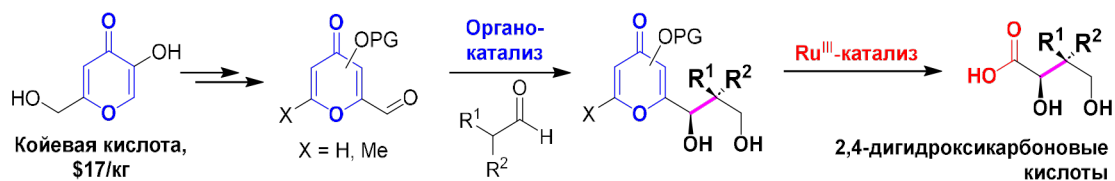


Схема 1. Стратегия исследования

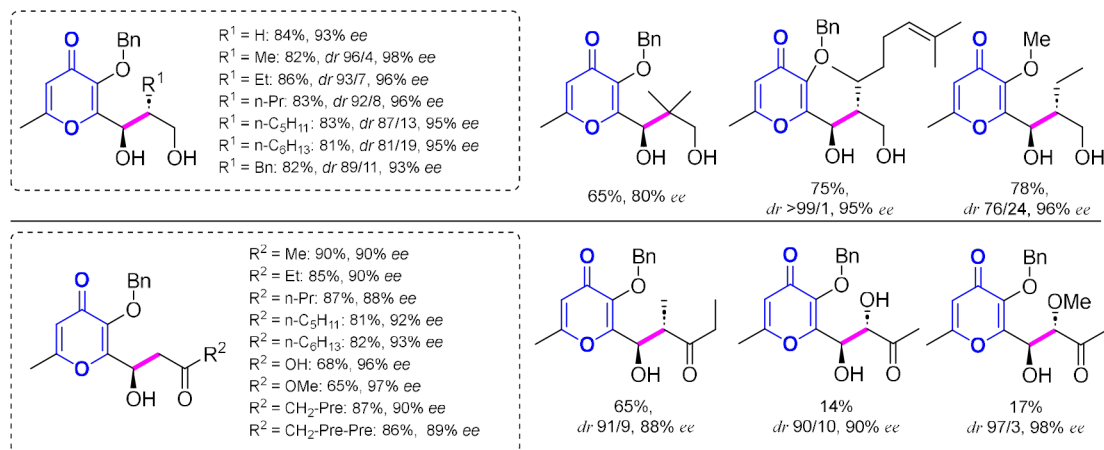


Схема 2. Субстратная область альдольной реакции

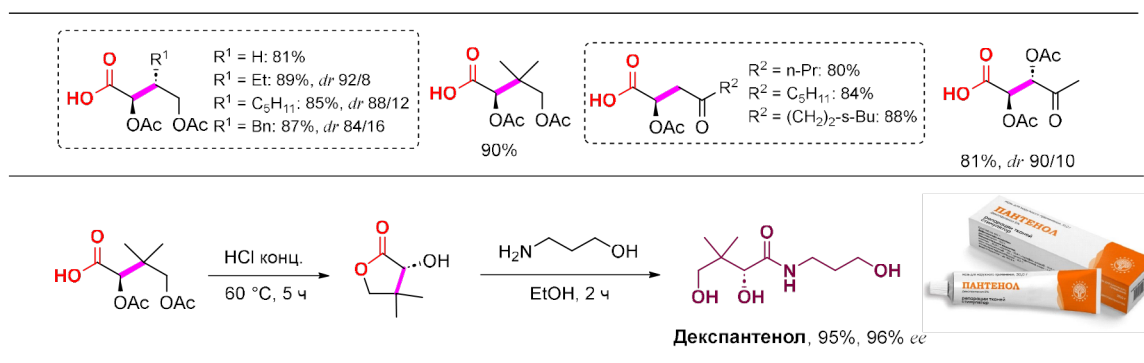


Схема 3. Получение карбоновых кислот; синтез декспантена

Список литературы

1. Smirnov M. V., Kucherenko A. S., Gridnev I. D., Korlyukov A. A., Zlotin S. G. // *Adv. Synth. Catal.*, 2022. – V. 364. – P. 3245–3262.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ СУЛЬФОАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАРЕНТИАЗЕПИНОНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КАРБОАНГИДРАЗЫ ЧЕЛОВЕКА

Д. С. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Сапегин

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии
198504, Россия, Санкт-Петербург, в. Петергоф, Университетский пр. 26
smirnova-darya-s@yandex.ru

Предыдущие работы нашей научной группы показали, что первичная сульфонамидная группа в N-замещенных диареноксозеипинонах позволяет им проявлять ингибирующую активность в отношении различных изоформ человеческой карбоангидразы (СА) [1]. Было выдвинуто предположение, что данная активность сохранится при замене гетероатома кислорода в семичленном гетероциклическом фрагменте на атом серы. Таким образом, предметом нашего исследования стали N-замещенные диарентиазепиноны, содержащие первичную сульфонамидную группу, и их ингибирующая активность.

Для получения целевых молекулярных систем нами был отработан синтетический путь, включающий несколько стадий (Схема 1). Прекурсорами в нем выступили тиосалициловая кислота **1** и 3-нитро-4-хлорбензолсульфонамид **2**, взаимодействие которых привело к получению 2-((2-нитро-4-сульфамилфенил)тио)бензойной кислоты **3**. В ходе проведения оптимизации условий осуществления данной стадии было показано, что полупродукт **3** может быть выделен с выходом 66 % при проведении реакции в течение 24 ч. в кипящей смеси растворителей *i*-PrOH-H₂O в присутствии в качестве основания K₂CO₃. Кроме хорошего выхода кислоты

3, данные условия осуществления реакции позволили получить продукт достаточной степени чистоты, чтобы не проводить дополнительных операций по его очистке.

Далее кислота **3** вводилась в реакцию амидирования с различными первичными аминами, приводя тем самым к 2-((2-нитро-4-сульфамилфенил)тио)бензамидам **4**. При оптимизации условий проведения данной стадии нами были испробованы несколько комбинаций реагентов, активирующих карбоксильную группу, при этом наилучший выход **4** был достигнут при использовании смеси EDCI+HOBT+DIEA и проведении синтеза в безводном ДМФА.

На третьей стадии разработанной схемы амиды **4** подвергались циклизации, протекающей через тандемную реакцию S_NAr, и приводящей к формированию 11-оксо-10,11-дигидродибензо[*b,f*][1,4]тиазепин-7-сульфонамидов **5**. Наилучшие выходы трициклов **5** были достигнуты при проведении реакции в среде осушенного ДМФА при 80 °С в присутствии депротонирующего агента – Cs₂CO₃.

Кроме того, некоторые из гетероциклических систем **5** подверглись окислению, что позволило получить нам производные дибензо[*b,f*][1,4]тиазепин-11(10*H*)-он 5,5-диоксида **6**.

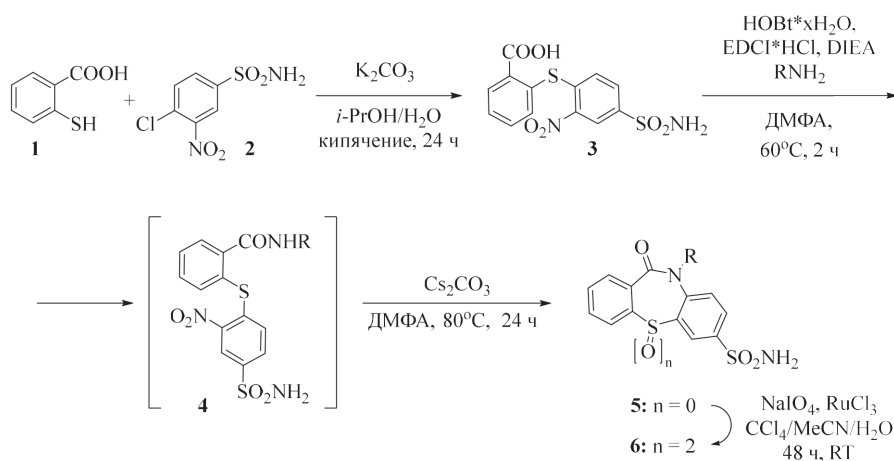


Схема 1. Общая стратегия синтеза тиазепинонов и их окисленных аналогов

Все синтезированные соединения **5** и **6** были исследованы на предмет возможной ингибирующей ферментативной активности по отношению к карбоангидразе методом установления их эстеразной активности. Было установлено, что полученные молекулярные системы проявляют

ингибирующую активность СА, выраженную величиной IC_{50} от 0,15 до 0,59 мкмоль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00439.

Список литературы

1. Sapegin A., Kalinin S., Angeli A., Supuran C. T., Krasavin M. // *Bioorganic Chemistry*, 2018. – Vol. 76. – P. 140–146.

СИНТЕЗ НОВЫХ NO-ДОНОРНЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ФУРОКСАНОВОГО РЯДА

И. А. Стеблецова

Научные руководители – к.х.н., с.н.с. А. А. Ларин; д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, ВХК РАН

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, irinasteb@mail.ru

Применяемые в клинической практике противоопухолевые препараты отличаются низкой селективностью, высокой агрессивностью и аллергенностью. Так актуальным направлением современной медицинской химии является синтез новых терапевтических агентов, избирательно действующих на нужные биологические мишени. 1,2,5-Оксадiazол 2-оксиды (фуроксаны) – экзогенные доноры оксида азота (II) (NO), обладающие антипролиферативным действием и способные селективно ингибировать развитие некоторых клеточных линий рака человека. **Целью** представленной работы является разработка методов конструирования новых

фармакологически ориентированных производных фуроксана, содержащих дополнительные фармакофорные гетероциклические фрагменты (1,2,3-триазол, 1,2,4-оксадиазол) и оценка их NO-донорной способности.

Нашей исследовательской группой был разработан эффективный одnoreакторный подход к синтезу 3,4-бис- и 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианфуроксанов из бис- и моноамидоксимов **1** и **2**. В результате получена серия из 18 новых соединений **3a-i** и **4a-i**.

Для всех синтезированных производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов **3a-i**, **4a-i** была исследована NO-донорная способность.

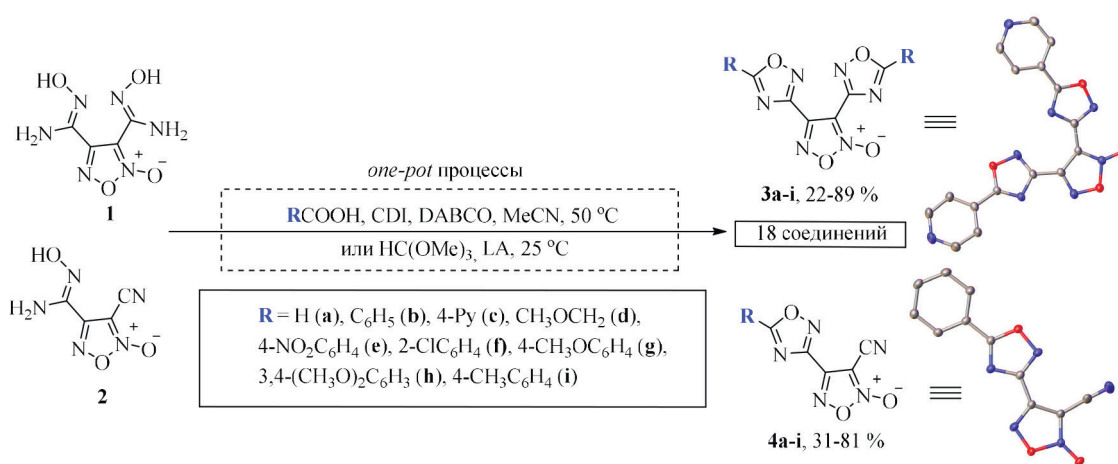


Схема 1. Методы получения (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов

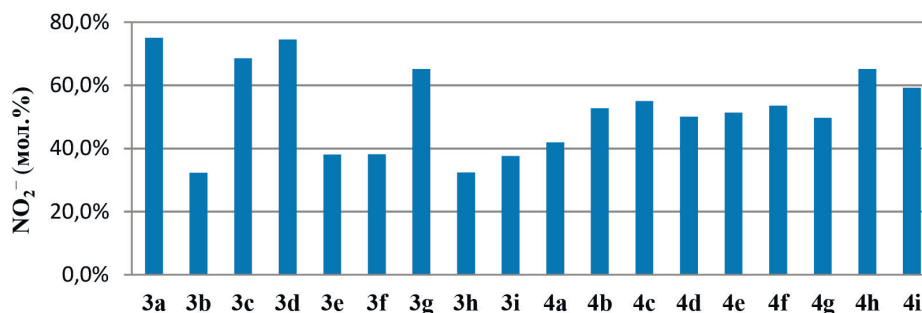


Схема 2. Данные исследования NO-донорной активности

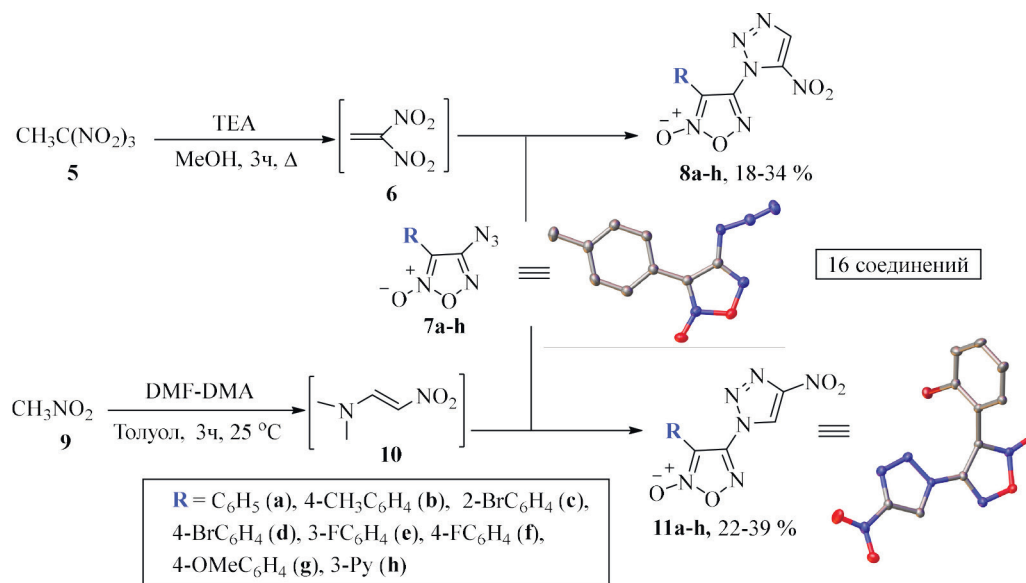


Схема 3. Синтетические подходы к получению гетарилфуроксанов, содержащих 4- и 5-нитро-1H-1,2,3-триазольные фрагменты

В результате выявлены соединения-лидеры с высоким процентом высвобождения NO: **3c**, **3d**, **3g**, **4h**, **4i** – значения измерений для которых сопоставимы с показателем высвобожденного нитрит-аниона (продукта окисления NO) для известного NO-донора – бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксана **3a**.

Также в данной работе представлены синтетические подходы к получению новых соединений: 4-(5-нитро-1H-1,2,3-триазол-1-ил)- и 4-(4-нитро-1H-1,2,3-триазол-1-ил)фуроксанов **8a-h**, **11a-h** – основанные на реакции [3+2]-циклоприсоединения 4-азидо-фуроксанов **7a-h** к диполярофилам (гемдинитроэтилену **6** и N,N-диметил-2-нитроенамину **10**).

СИНТЕЗ НОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ *d*-/*f*-КОМПЛЕКСОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Ю. В. Стрельникова^{1,2}, И. Д. Шутилов¹, А. С. Агарков^{1,2}, М. В. Князева¹,
А. С. Овсянников¹, Д. Р. Исламов¹, А. Т. Губайдуллин¹, И. А. Литвинов¹,
П. В. Дороватовский³, В. А. Лазаренко³, С. Е. Соловьева¹, И. С. Антипин¹
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. С. Антипин

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, Казань, ул. Академика Арбузова, 8, arbuzov@iopc.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 18

³Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Россия, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1

Актуальной задачей супрамолекулярной химии является синтез новых кристаллических материалов, обладающих заданными физическими свойствами (адсорбция, люминесценция, магнетизм и др.). Среди органических рецепторов (тия)каликс[4]арены и их функциональные производные привлекают особый интерес, так как их свойствами можно управлять путём варьирования как природы катионов металлов, так и путём введения различных по природе координирующих фрагментов как на нижний, так и верхний обод макроцикла [1].

Соединения саленового ряда, характеризующиеся наличием двух *эндо*-ориентированных хелатных иминофенольных фрагментов, широко используются в координационной химии для получения комплексов, обладающих полифункциональными свойствами [2]. В частности, было показано, что лиганды саленового типа способны образовывать комплексы с катионами Fe (II/III), Mn (II/III) Co (II/III), Dy (III), Tb (III), обладающие магнитными свойствами (молекулярные магнетики или спин-кроссовер), а также Ni (II) и Pd (II), которые можно использовать в катализе [3].

В связи с этим целью данной работы является синтез новых молекулярных строительных блоков на основе дизамериканов по нижнему

ободу производных (тия)каликс[4]аренов, содержащих саленовый координирующий центр, способных выступать в качестве полидентатных лигандов для получения магнитоактивных *d*-/*f*-комплексов в кристаллической фазе.

Цель превращений, осуществленная для получения целевых иминов включала алкилирование макроциклической платформы в условиях реакций Мицунобу или Вильямсона, гидрогенолиз фталимидных производных до аминов и конденсацию аминопроизводных каликсарена с ароматическими альдегидами.

В результате работы были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа восемь новых макроциклических лигандов, на основе которых впоследствии была синтезирована серия моно-, би- и трёх-дентных комплексов с катионами Fe (III), Ni (II), Pd (II), Co (II/III), Dy (III). Структуры координационных соединений были изучены в кристаллической фазе методом монокристалльного РСА и проанализированы. Кроме этого, получены предварительные данные экспериментов по изучению магнитных свойств полученных парамагнитных комплексов методами магнитометрии, включая Мёссбауэровскую спектроскопию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 22-73-10139.

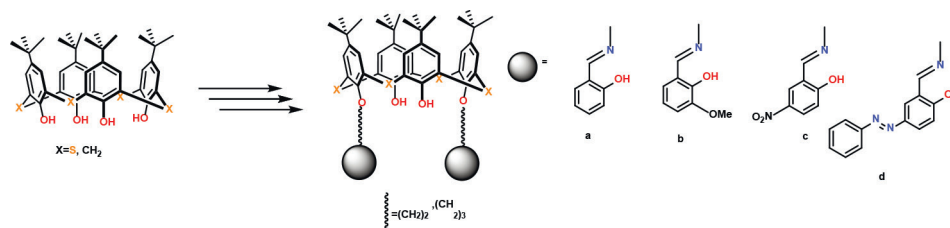


Рис. 1. Целевые производные (тия)каликс[4]арена

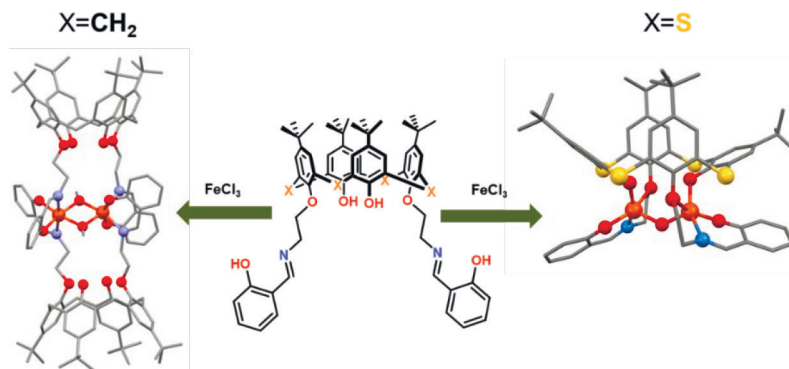


Рис. 2. Влияние природы макроцикла на структуру новых комплексов с Fe (III)

Список литературы

1. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S. // *Coord. Chem. Rev.*, 2017. – 352. – 151–186.
2. Akine S. // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2012. – 72. – 25–54.
3. Князева М. В., Овсянников А. С., Стрельникова Ю. В., Губайдуллин А. Т., Соловьева С. Е., Антипин И. С. // *Бутлеровские сообщения*, 2022. – Т. 70. – № 5. – С. 14–21.

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ВИДИМЫМ СВЕТОМ КАТАЛИЗ ФОТОАКТИВНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Я. И. Суржикова

Научный руководитель – д.х.н., академик РАН В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, yasur098@yandex.ru

Pd-катализируемые реакции, индуцированные видимым светом, становятся новой и перспективной областью синтетической органической химии. По сравнению с традиционной химией переходных металлов реакционная способность возбужденных светом комплексов в триплетном состоянии в разы выше. Кроме того, двойной Pd/фоторедокс катализ позволяет реализовать уникальные химические трансформации за счет генерации Pd-радикальных гибридных частиц [1–2].

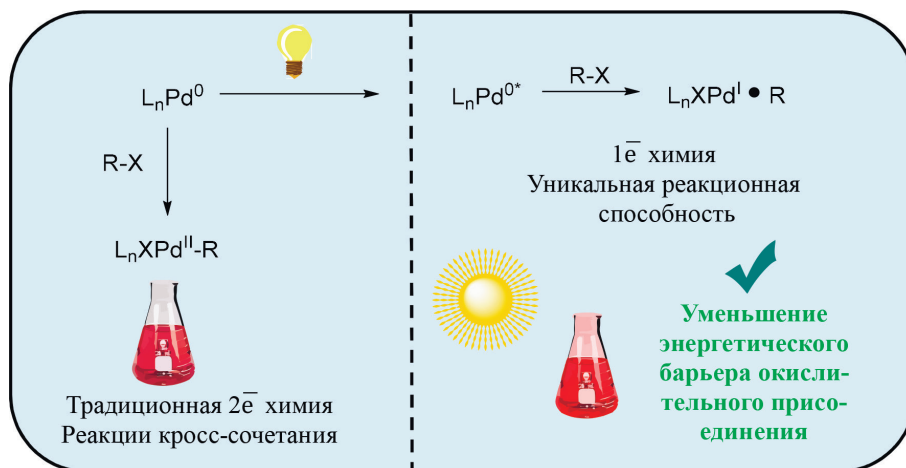
Разработка лигандов для Pd катализаторов, способных поглощать видимый свет и обеспечивать перенос энергии от лиганда к металлу, может значительно расширить применение подобных комплексов в органическом синтезе. В отличие от использования внешнего фотокатализатора объединение фотоактивного лиганда с переходным металлом в одной молекуле благоприятствует прямому переносу электрона к металлическому центру, упрощая генерацию уникальных Pd^I-радикальных частиц. В этом сценарии комплексы палладия могут принимать

на себя роль как фотокатализатора, так и катализатора для образования/разрыва связей.

Наиболее часто упоминаются в литературе в качестве Pd фоторедокс комплексов система на основе Pd-фосфин [3]. Несмотря на то, что фосфиновые лиганды являются достаточно токсичными и дорогостоящими, очень мало изучены другие фотоактивные блоки. Это связано с тем, что прошло достаточно мало времени с момента пионерного открытия Pd-радикальных частиц, генерируемых под действием света [2]. Есть редкие работы по изучению фотокаталитических реакций комплексов Pd, связанных с такими молекулами, как BODIPY (4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-5-индацен) [4] или DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон) [5].

В настоящей работе был разработан катализатор, состоящий из фотоактивного блока, связывающего звена для Pd (на основе N-гетероциклического карбена), объемного заместителя и легко уходящего лиганда.

Полученный катализатор был протестирован в двух модельных фотокаталитических

Рис. 1. Реакционная способность Pd^0 частиц

реакциях при облучении компактной люминесцентной лампой видимого света: амидирования (формирование связи C–N между альдегидом и вторичным амином) и арилирования (формирование связи C–C между пиридином с направляющей группой и диазониевой солью). В обеих реакциях были оптимизированы условия проведения. В итоге, наилучшие выходы составили

34 % для фотокаталитического амидирования и 40 % для фотокаталитического арилирования. Изучение механизма реакций и дизайн других фотоактивных блоков являются целями дальнейших исследований.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

Список литературы

1. Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // *ACS Catal.*, 2022. – V. 12. – P. 1180–1200.
2. Parasram M., Chuentragool P., Sarkar D., Gevorgyan V. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2016. – V. 138. – P. 6340–6343.
3. Cheung K. S., Sarkar S., Gevorgyan V. // *Chem. Rev.*, 2022. – V. 122. – P. 1543–1625.
4. Dissanayake K. C., Ebukuyo P. O., Dhahir Y. J., Wheeler K., He H. // *Chem. Commun.*, 2019. – V. 55. – P. 4973–4976.
5. Fu W., Yu A., Jiang H., Zuo M., Wu H., Yang Z., An Q., Sun Z., Chu, W.A. // *Org. Biomol. Chem.*, 2019. – V. 17. – P. 3324–3327.

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТИАДИАЗОЛИНОВ С ФРАГМЕНТАМИ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА

М. С. Сухих, В. Н. Кошелев

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Примерова

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект 65, primerova92@yandex.ru

В настоящее время проводится большое количество исследований по изучению антиокислительных свойств фенолов, в том числе влиянию различных сложных заместителей на данный вид активности [1]. Фенолы обладают высокой антиокислительной активностью, что обусловлено электронной делокализацией ароматического ядра. Тиadiaзолины также об-

ладают антиокислительными свойствами, их активность предположительно связана с участием $N=C-S$ 1,3,4-тиadiaзолинового кольца [2]. В связи с вышесказанным, интересным является синтез фенолов с тиadiaзолиновой группой удобным способом, так как эти соединения могут обладать высокой антиокислительной активностью.

В данной работе были синтезированы тиadiaзолины с 2,6-ди-трет-бутилфенольным фрагментом. Сначала был получен тиосемикарбазон 2 путем взаимодействия альдегида 1 с тиосемикарбазидом. На втором этапе была проведена реакция тиосемикарбазона с хлорангидами ряда кислот в тетрагидрофуране в присутствии пиридина при кипячении смеси. Были получены тиadiaзолины 3, выходы составили 51–84 %. В ходе реакции выпадал осадок ацилпиридинийхлорида, целевые продукты выделяли из фильтрата.

Был проведен анализ антиоксидантной активности полученных веществ с помощью ме-

тодов ABTS и PFRAP [3]. Метод определения антиоксидантной активности с использованием ABTS (2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислота) представляет собой анализ, при котором сине-зеленый катион-радикал ABTS во время реакции с антиоксидантом переходит в свою бесцветную молекулярную форму. Наиболее высокую антирадикальную активность показали соединения 3a, 3d и 3e, результаты анализа представлены на рисунке 1.

Анализ железовосстанавливающей способности PFRAP основан на реакции восстановления желтого комплекса Fe^{+3} до сине-зеленого комплекса Fe^{+2} под воздействием электроно-

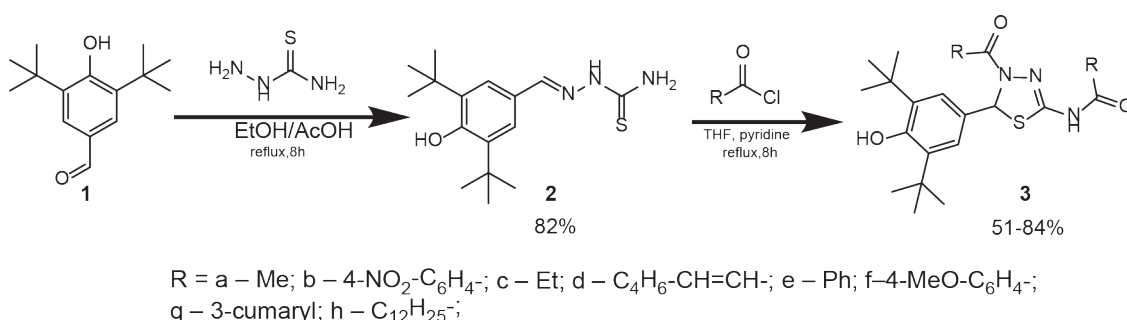


Схема 1.

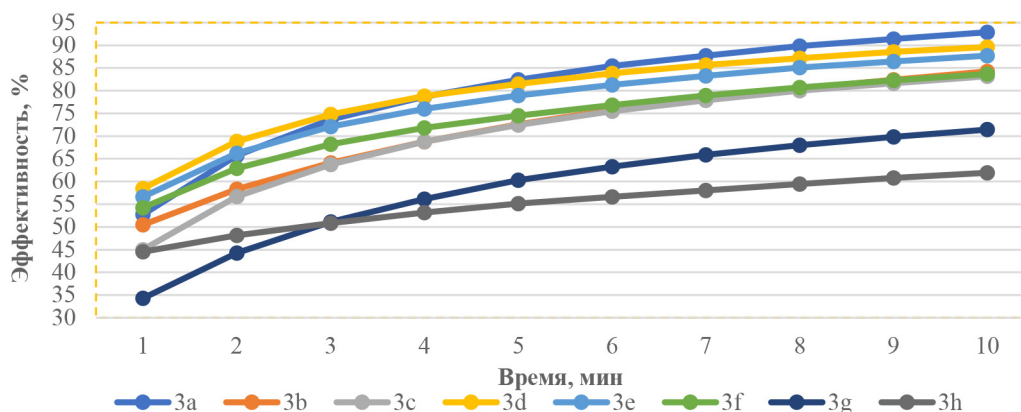


Рис. 1. Результаты антирадикальной активности по данным анализа ABTS

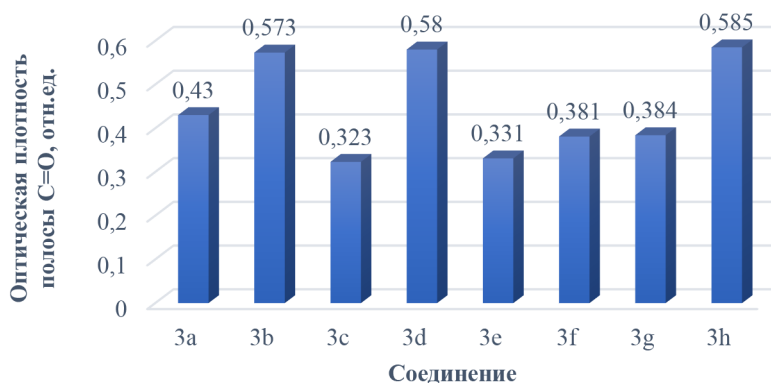


Рис. 2. Результаты железовосстанавливающей способности

донорных антиоксидантов в кислой среде. Наиболее высокую железовосстанавливающую

способность показали соединения 3b, 3d и 3h, результаты анализа отображены на рисунке 2.

Список литературы

1. Albuquerque B. R. et al. // *Food & function*, 2021. – V. 12. – № 1. – P. 14–29.
2. da Costa D. P. et al. // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2021. – V. 58. – № 3. – P. 766–776.
3. Gupta D. // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2015. – V. 6. – № 2. – P. 546.

СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сяолин Юй

Научные руководители – д.х.н., чл.-к. РАН В. П. Федин; д.х.н. А. С. Потапов

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, yuxiaolin@mail.ru

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

Лантанидные металл-органические каркасы (Ln-MOFs) – важные функциональные пористые материалы, имеющие исследовательское и потенциальное прикладное значение. Введение лантаноидов позволяет в полной мере использовать уникальные преимущества MOF и свойства, присущие ионам лантаноидов: высокий квантовый выход, длительное время жизни люминесценции, характерные узкие пики в спектрах эмиссии. В результате ученые разработали множество люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOFs для обнаружения различных опасных или вредных веществ. Нами были синтезированы новые металл-органические координационные полимеры на основе ионов лантаноидов и 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталево́й кислоты (H_4L)) и изучены их сенсорные свойства в отношении ионов железа (III).

Металл-органические координационные полимеры MOF-Eu и MOF-Tb получали взаимодействием нитратов лантаноидов с H_4L в смеси вода-ацетонитрил при 120 °C в сольвотермальных условиях. Кристаллическая структура продуктов была установлена методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (РСА). Оба соединения являются изоструктурными, асимметрическая единица содержит два иона Ln^{3+} , два аниона HL^{3-} , четыре координированные молекулы воды и две свободные молекулы воды (рис. 1a). Ионы лантаноидов и лиганды соединяются друг с другом, образуя двумерный слой (рис. 1b). Эти слои могут далее упаковыва-

ются в трехмерную супрамолекулярную структуру посредством водородных связей (рис. 1с). Фазовая чистота соединений MOF-Tb и MOF-Eu была подтверждена методом рентгенофазового анализа, а их химический состав подтвержден методами элементного и термогравиметрического анализа.

Были изучены фотолюминесцентные свойства порошков MOF-Tb и MOF-Eu. Спектры люминесценции MOF-Tb и MOF-Eu показывают характерную узкополосную эмиссию Tb^{3+} и Eu^{3+} (рис. 2a). Квантовый выход MOF-Tb составляет 44 %, а квантовый выход MOF-Eu составляет 5 %. MOF-Tb были выбраны в качестве сенсора для обнаружения Fe^{3+} из-за его высокого квантового выхода и высокой стабильности в воде.

Тушение люминесценции наблюдалось при добавлении по 10 мкл раствора ионов железа ($2 \cdot 10^{-6}$ М) к суспензии MOF-Tb (0,4 mg/ml) (рис. 2b). Эффективность тушения люминесценции в линейном диапазоне может быть описана уравнением Штерна-Фольмера $I_0/I = 1 + K_{sv}[C]$. Линейная корреляция по уравнению Штерна-Фольмера наблюдалась в диапазоне низких концентраций 0,05–0,25 мкмоль/л для Tb-MOF (рис. 2с), значения K_{sv} составили $7,87 \cdot 10^5$ М⁻¹. Рассчитанный предел обнаружения Fe^{3+} составил 17 нмоль/л.

Таким образом, в данной работе впервые осуществлен синтез лантанидных металл-органических координационных полимеров тербия (III) и европия (III) с тетракарбоксилатным

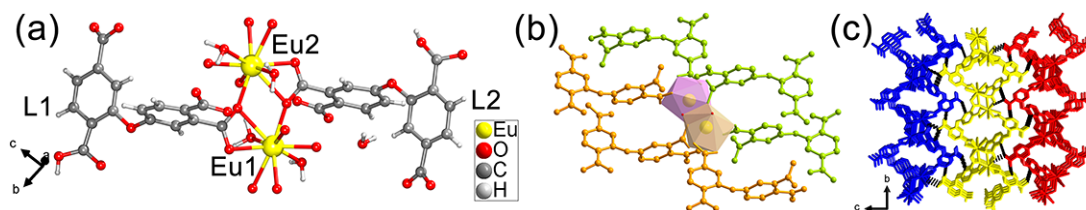


Рис. 1. Строение MOF-Eu по данным PCA: асимметрическая единица структуры (a); строительные блоки $[Eu_2]$ в окружении лигандов (b); трехмерная супрамолекулярная структура, образованная водородными связями (c)

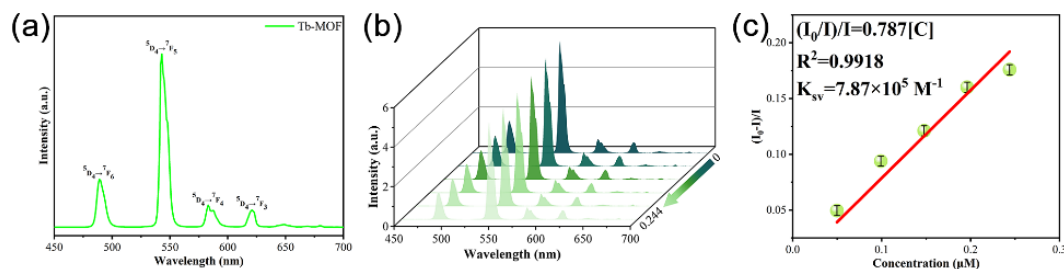


Рис. 2. Спектры люминесценции соединения MOF-Tb (a); спектры люминесценции MOF-Tb, диспергированного в воде с различными концентрациями Fe^{3+} (b); График Штерна-Фольмера для тушения люминесценции MOF-Tb под действием Fe^{3+} (c)

лигандом, исследованы их люминесцентные свойства. MOF-Tb был использован в качестве люминесцентного сенсора для обнаружения Fe^{3+} в воде в очень низких концентрациях.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА (II) С ФОСФИНАМИДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

М. Д. Тайгина^{1,2}, Р. М. Хисамов¹

Научный руководитель – к.х.н, с.н.с. К. А. Виноградова

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 3

²Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова 1, m.taigina@g.nsu.ru

Фото- и электролюминесцирующие координационные соединения активно изучаются в последние годы в связи с их использованием в эмиссионных слоях в OLED устройствах. Фотолюминесценция (ФЛ) комплексов марганца (II) обусловлена излучательным металлцентрированным $d-d$ переходами. Перспективным классом лигандов для синтеза люминесцирующих соединений на основе Mn(II) могут выступать лиганды содержащие P=O группу. Обычно комплексы Mn(II) с координированными P=O лигандами обладают ФЛ и могут конкурировать с распространенными эмиттерами на основе комплексов Ir(III).

Одним из простых способов синтеза полидентатных P=O лигандов является реакция аминопроизводных $R-NH_2$ (R – азотсодержащий гетероцикл) с $P(Ph)_2Cl$ в мягких условиях и последующим окислением. Данным методом были получены соединения L^1 и L^2 (Схема 1 и 2). При том, что данный синтез довольно прост, с соединением L^1 известны только комплексы Cu^{2+} и Co^{2+} . Также в работе рассматривается возможность синтеза комплексов Mn(II) с производными фенантролина содержащими P=O группу.

Цель данной работы – синтез и исследование комплексов галогенидов и перхлоратов марганца (II) с соединениями L^1-L^4 , вклю-

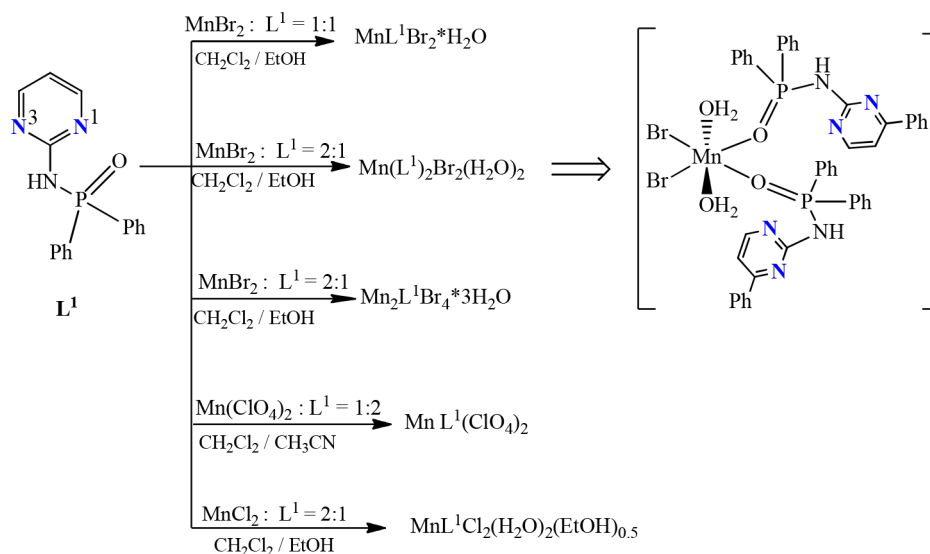
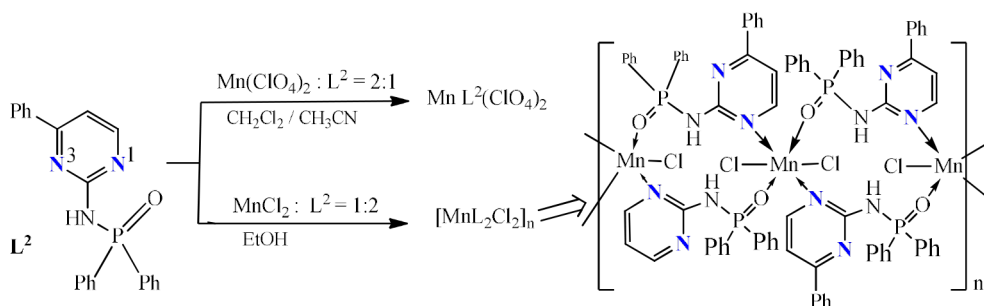
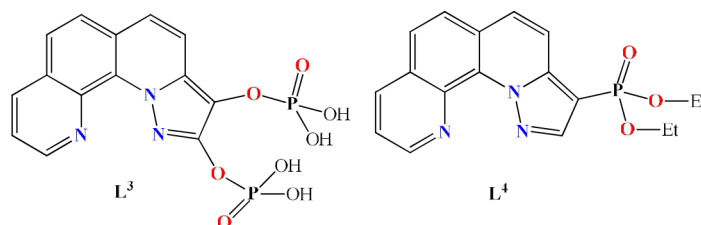
Схема 1. Синтез комплексов марганца (II) с L^1 Схема 2. Синтез комплексов марганца (II) с L^1 

Схема 3. Производные фенантролина для синтеза комплексов марганца (II)

чая изучение их ФЛ свойств. Синтезировано 7 новых комплексных соединений, полученных по реакции солей $MnX_2 \cdot 4H_2O$ и L^n в этанольных или ацетонитрильных средах (схемы 1 и 2). Полученный комплекс бромида Mn(II) $[Mn(L^1)_2Br_2(H_2O)_2]$ структурно охарактеризован методом РСА. Молекула L^1 координирована к атому марганца монодентатно атомом кислорода группы $P=O$. Координационный узел атомов марганца – искажённый октаэдр, образован двумя атомами Br, двумя молекулами H_2O и двумя молекулами L^1 . Полученный комплекс хлорида марганца (II) $[Mn(L^2)_2Cl_2(H_2O)_2]_n$ по данным РСА имеет полимерное строение. Молекула L^2

координирована к атому марганца амбидентатно атомом N^1 пиримидинового цикла и атомом кислорода группы $P=O$. Координационный узел атомов марганца – октаэдр, который близок к идеальному. Для полученных комплексов были исследованы ФЛ свойства в твердом состоянии. Комплекс $[Mn(L^2)_2Cl_2(H_2O)_2]_n$ обладает интенсивной красной ФЛ с квантовый выходом 15 %. Спектр ФЛ комплекса имеет большим стоксов сдвиг ($\lambda_{em} = 650$ нм при 300 К) и миллисекундным временем жизни, что свидетельствует о люминесценции за счёт $d-d$ переходов в ионе Mn(II). Работа выполнена при поддержке РНФ, грант номер 22-73-00255.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЁННЫХ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)БЕНЗОКСАЗОЛА

И. О. Тупаева¹, О. П. Демидов², Е. В. Ветрова¹, Е. А. Гусаков¹, Т. А. Красникова¹, Л. Д. Попов³,
А. А. Зубенко⁴, Л. Н. Фетисов⁴, Ю. А. Саяпин⁵, А. В. Метелица¹, В. И. Минкин¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южный федеральный университет

344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, iotupaeva@sfedu.ru

²Северо-Кавказский федеральный университет
355017, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

³Химический факультет, Южный федеральный университет
344090, Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, 7

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт
филиал Федерального Ростовского аграрного научного центра
346406, Новочеркасск, Ростовское ш., 0

⁵Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»
344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

Молекулярные системы на основе бензоксазолов и их производных – 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолов обладают широким спектром биологической активности. Производные 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолов являются сильными координирующими агентами и образуют устойчивые комплексы с различными металлами, которые наряду с нетривиальными спектрально-люминесцентными свойствами, также представляют собой терапевтические агенты с выраженной биоактивностью и многообещающие системы для биовизуализации.

В настоящей работе мы синтезировали и исследовали три новых комплекса Ni(II) на основе 2-(2-карбалкокси-6-гидроксифенил)бензоксазолов **1a–c**, которые ранее были получены в результате сужения семичленного цикла 2-бензоксазол-2-ил-5,6,7-трихлор-1,3-трополон при продолжительном нагревании в соответствующем спирте (MeOH, EtOH, *i*PrOH) [1]. Взаимодействие 2-(карбалкокси-3,4-дихлор-6-гидроксифенил)бензоксазолов (R = Me, Et, *i*Pr) **1a–c** с ацетатом никеля (II) в ацетонитриле в соотноше-

нии 2:1 (лиганд/металл) приводит к образованию соответствующих мооядерных бис-хелатных комплексов Ni(II) **2a–c** (схема 1) [2].

С помощью физико-химических методов ЯМР, УФ-, ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также рентгеноструктурного анализа подтверждено строение полученных соединений.

Результаты спектрально-абсорбционных и спектрально-флуоресцентных исследований показали, что для комплексов Ni(II) **2a–c** флуоресценции не обнаружено, в отличие от ранее изученных Zn(II) и Cd(II) комплексов [3], обладающих интенсивной фотолюминесценцией в синей области спектра.

Полученные производные 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолов **1a–c** и новые комплексы Ni(II) **2a–c** на их основе были протестированы на фунгистатическую, протистоцидную и антибактериальную активность.

Было установлено, что лиганд **1b** и комплекс Ni(II) **2b** на его основе обладают умеренной антибактериальной активностью в отноше-

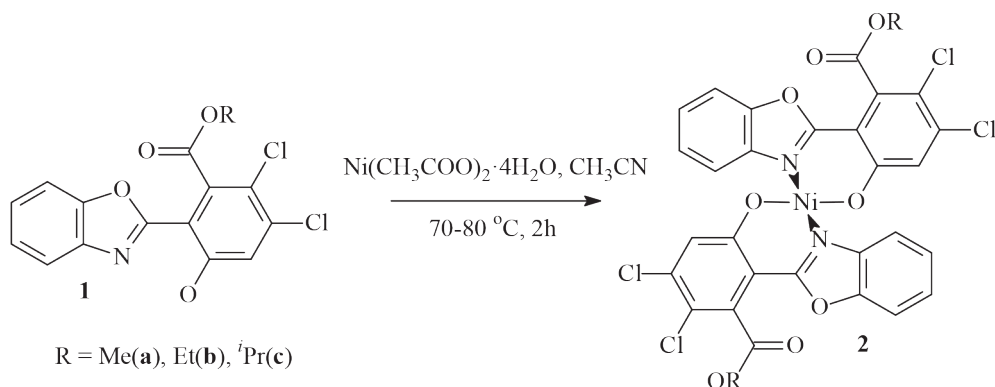


Схема 1.

нии грамположительных и грамотрицательных бактерий *St. aureus*. Комплексообразование с ионами Ni(II) лиганда **1b**, неэффективного в отношении *E.coli*, способствовало появлению у комплекса Ni(II) **2b** антибактериальной активности

в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий *E.coli*.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-00079, <https://rscf.ru/project/21-73-00079/> в Южном федеральном университете.

Список литературы

1. Sayapin Y. A., Tupaeva I. O., Kolodina A. A., Gusakov E. A., Komissarov V. N., Dorogan I. V., Makarova N. I., Metelitsa A. V., Tkachev V. V., Aldoshin S. M., Minkin V. I. // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015. – Vol. 11. – P. 2179.
2. Tupaeva I. O., Demidov O. P., Vetrova E. V., Gusakov E. A., Krasnikova T. A., Popov L. D., Zubenko A. A., Fetisov L. N., Sayapin Y. A., Metelitsa A. V., Minkin V. I. // *Mendeleev Commun.*, 2022. – Vol. 32. – Issue 6. – P. 763.
3. Vetrova E. V., Tupaeva I. O., Sayapin Yu. A., Gusakov E. A., Nikolaevskii S. A., Demidov O. P., Minkin V. I., Metelitsa A. V. // *Dyes and Pigments*, 2020. – Vol. 180. – P. 108417.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИМОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА

А. В. Уваров

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avu12@tpu.ru

Производные трициклического аналога изатина – 6,7,8,9-тетрагидро-1*H*-бензо[*g*]индол-2,3-диона (**1**) – оксимы **2** и **3**, синтезированные ранее [1], представляют интерес как соединения с потенциальной биологической активностью.

В недавней публикации [2] нами сообщалось о синтезе метиловых **4** и **5**, а также этиловых **6** и **7** эфиров оксимов **2** и **3**.

В настоящей работе N-алкилированием соединения **1** с последующим оксимированием нами впервые синтезировано производное **8** (Схема 1).

Поскольку соединения с оксимной группой часто обладают более выраженной и разнообразной биологической активностью, чем соответствующие кетоны [3], мы синтезиро-

вали новый представитель оксимов на основе изатина, содержащий как замещенную, так и незамещенную оксимные группировки. O-алкилированием оксима изатина **9** бромацетоном **10** в присутствии сильного ненуклеофильного основания 1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) в малополярном растворителе впервые получен 3-((2-оксопропокси)индолин-2-он **11**, реакция которого с гидроксиламином дает оксим **12** (Схема 2).

Проведенные квантово-химические расчеты с помощью программы GAUSSIAN 09w в приближении B3LYP/6-31+G(d,p) позволяют предположить, что термодинамически более устойчивым является Z-конфигурация незамещенной оксимной группы в соединении **12**.

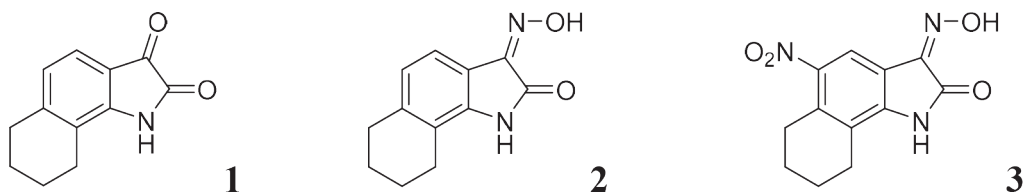


Рис. 1.

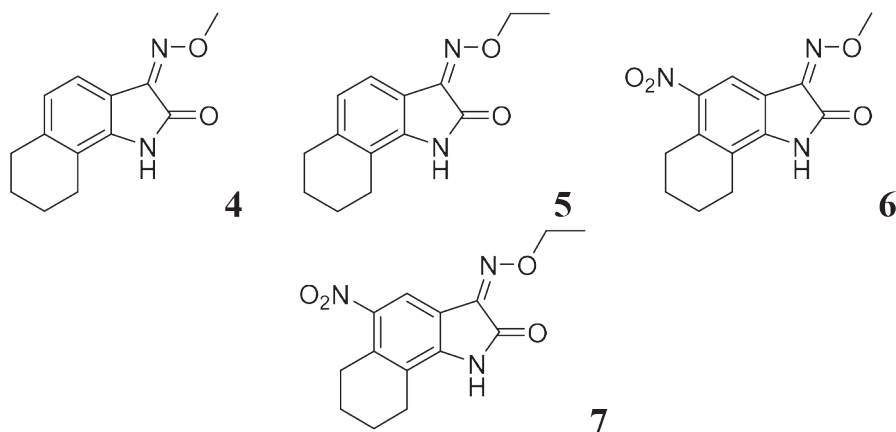


Рис. 2.

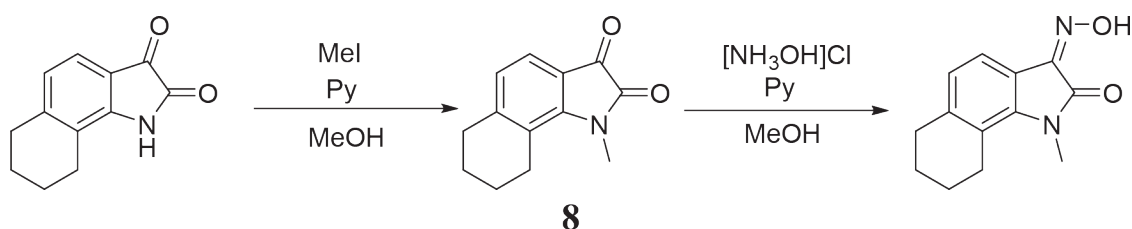


Схема 1. Синтез 3-(гидроксиимино)-1-метил-1,3,6,7,8,9-гексагидро-бензо[г]индол-2-она

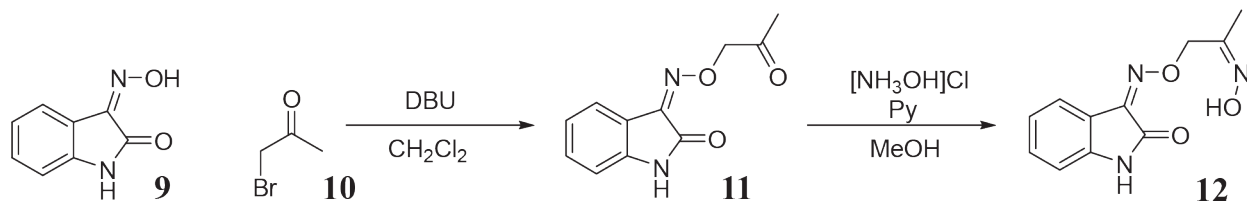


Схема 2. Синтез 3-((2-гидроксиимино)пропокси)иминоиндолин-2-она

Список литературы

1. Mazhilis L. I. Mononitration of Benzisatin Derivatives / Terent'ev P. B.; Bolotin V. A. // *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii*, 1989. – № 1. – P. 60–65.
2. Уваров А. В., Синтез и исследование физико-химических свойств оксимов на основе производных изатина // Сборник тезисов в материалах XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, 2022. – Т. 1. – С. 290–291.
3. Schepetkin I. A., Plotnikov M. B., Khlebnikov A. I., Plotnikov T. M., Quinn M. T., Oximes: Novel Therapeutics with Anticancer and Anti-Inflammatory Potential // *Biomolecules*, 2021. – 11. – 777. – 1–33.

ПОЛИАЗОТНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Л. Л. Ферштат, Д. М. Быстров, Ф. Е. Тесленко, С. А. Каралаш

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 г. Москва, Ленинский просп., 47, fershtat@bk.ru

Современный этап развития науки и технологий обуславливает необходимость постоянного поиска новых органических материа-

лов с улучшенными прикладными свойствами. С точки зрения молекулярного строения таких органических материалов, одним из наиболее

бромциана в основной среде. Данный подход позволяет за одну синтетическую стадию получать функционально замещенные цианамидами на основе тетразинов, что открывает путь к кон-

струированию новых функциональных органических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10109).

Список литературы

1. Bystrov D. M., Pivkina A. N., Fershtat L. L. // *Molecules*, 2022. – V. 27. – № 18. – P. 5891.
2. Teslenko F. E., Fershtat L. L. // *Int. J. Mol. Sci.*, 2023. – V. 24. – № 3. – P. 2693.

СИНТЕЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ IN SILICO СПЕКТРОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВОГО МИОРЕЛАКСАНТА ИЗ ГРУППЫ БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

И. М. Фицев¹, Э. Н. Якупова^{1,2}, В. Г. Урядов¹, Р. М. Асланов¹,
М. С. Хакимов¹, Ф. А. Бекмуратова¹, Е. И. Фицева³

¹Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
420075, г. Казань, ул. Научный городок-2, fitzev@mail.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, elviraekupova96@mail.ru

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, icet1816@mail.ru

Введение. Проявляемая химическим соединением биологическая активность позволяет применять его в качестве фармсубстанции для решения различного рода биомедицинских задач. Однако она может стать причиной бесперспективности химического соединения для фармакологической реализации из-за ряда причин: тератогенности, канцерогенности мутагенности, высокой токсичности, влияния на организм продуктов распада, что ограничивает возможности его практического применения [1]. Из-за дороговизны исследований биологической активности, в настоящее время широко распространено применение специальных компьютерных программ, позволяющих спрогнозировать вероятные виды активности для конкретного химического соединения, с последующим скринингом в соответствии с полученными результатами. Следовательно, актуальной задачей на сегодняшний момент является возможность *in silico* поиска и прогнозирования химических соединений с заданными биологическими свойствами [2].

Цель работы состояла в оценке вероятного профиля биологической активности соединения из группы бис-четвертичных аммониевых солей,

структурного аналога сукцинилхолина, синтезированного на базе ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ».

Материал и методы исследований. Для виртуального анализа синтезированного соединения применяли программу «PASS» [3, 4]. Принцип работы программы основан на использовании баз данных, на основе которых возможен предварительный прогноз структурных аналогов с заданной фармакологической активностью.

Результаты и их обсуждение. Компьютерный скрининг с помощью программы «PASS» подтвердил миорелаксирующее и анальгезирующее действие синтезированного соединения, за счет воздействия на белок TAGLN, оказывающий влияние на скорость передачи химического нервного импульса.

Выводы. В результате проведенного исследования был осуществлен предварительный скрининг спектров биологической активности синтезированного соединения из группы бис-четвертичных аммониевых солей – структурного аналога сукцинилхолина, которые хорошо коррелируют с экспериментальными данными, полученными при его исследовании на лабораторных (крысы линии Wistar) животных.

Список литературы

1. Поройков В. В., Лагунин А. А., Глориозова Т. А. // Биологические мишени для действия лекарственных препаратов нового поколения. Перспективы интеграции российских ученых в международную кооперацию: Материалы междунар. конф. Химки, 2006. – С. 20–21.
2. Савченко А. Ю., Раменская Г. В., Кулес В. Г., Буренков М. С. // Фармакогенетика и фармакогеномика, 2021. – № 1. – С. 42–47.
3. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ PASS № 2006613275 от 15 сентября 2006 г. / Д. А. Филимонов и др. // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – Москва, 2006.
4. Филимонов Д. А., Поройков В. В. // Российский химический журнал, 2006. – Т. 50. – № 2. – С. 66–75.

РАЗРАБОТКА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ – ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ОСНОВА ХРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА

Е. Д. Френкель, Е. А. Мартыненко, С. В. Востриков
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. А. Мартыненко

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, frenkelliza@yandex.ru

Водород считается экологически чистым и устойчивым энергоносителем по сравнению с ископаемым топливом. Значительное количество электроэнергии может быть получено при использовании водорода в топливных элементах в соответствии с равнением реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 284 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В отличие от процесса сжигания ископаемых энергоносителей в таком процессе в качестве побочного продукта образуется только вода. Прогнозируется, что водородные технологии будут внедрены в крупном промышленном масштабе в ближайшие десятилетия [1, 2].

Помимо получения и прямого использования водорода в настоящее время интенсивно изучаются и различные подходы к хранению и транспортировке водорода. В этом отношении разработка технологий химического связывания водорода с помощью так называемых жидких органических носителей водорода (ЛОНС) поможет наладить использование водорода в энергетике.

Системы ЛОНС включают пары органических соединений $\text{H}_0\text{--ЛОНС}$ и $\text{H}_n\text{--ЛОНС}$, которые способны накапливать водород посредством повторяющихся циклов каталитического гидрирования и дегидрирования [2]. Среди предлагаемых систем особое внимание привлекают на

основе ароматических углеводородов (толуол, бифенил, нафталин, дибензилтолуол и др.) и N-гетероциклы (N-этилкарбазол, индол и т. д.).

Выбору катализаторов процессов гидрирования и дегидрирования также уделяется большое внимание. Наиболее известными катализаторами гидрирования являются переходные металлы VIII группы (Ni) и благородные металлы (Pt, Pd, Ru), нанесенные на оксидные носители или мезопористые материалы.

В данной работе проводились исследования каталитической активности Pt- и Pd-содержащих катализаторов, нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 и мезопористые силикаты SBA-15 и MCM-48 (количество нанесенного металла – 2 % масс.). Исследования проводились на проточной установке при температурах 150–170 °С, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 5–15 ч^{–1} (для процесса гидрирования) и при температурах 300–350 °С, давлении 1 МПа, ОСПС 5–15 ч^{–1} (для процесса дегидрирования). В качестве модельной смеси использовали 1 %-й раствор бифенила (бициклогексила) в гептане.

Было показано, что все катализаторы являются активными в реакции гидрирования-дегидрирования системы бифенил-бициклогексил в изученном диапазоне температур. Для катализаторов, нанесенных на мезопористые струк-

турированные силикаты (SBA-15 и MCM-48), характерно более высокая дисперсность активной фазы по сравнению с аморфным SiO_2 и классическим носителем Al_2O_3 . Высокорастворимая поверхность и малый размер пор SBA-15 и MCM-48 оказывает благоприятное влияние на диспергирование частиц металла, что повышает активность катализаторов в реакциях глубокого гидрирования-дегидрирования.

Было изучено влияние температуры на константы скорости прямой и обратной реакций и установлено, что система бифенил/бициклогексил в сочетании катализатором может применяться для систем хранения и транспортировки водорода.

Было подтверждено, что бифенил является перспективным ЛОНС, так как обладает такими преимуществами, как высокая ёмкость по водороду (7,2 % масс.), низкое давление насыщенных паров, коммерческая доступность, а также стабильность в более чем четырёх циклах гидрирования-дегидрирования. Полученные кинетические данные могут служить инструментом для проектирования и оптимизации процесса дегидрирования-гидрирования ЛОНС на основе бифенила.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А12-1111100072-9.

Список литературы

1. Schneidewind J. // *Adv. Energy Mater.*, 2022. – 12. – 2200342.
2. Nishiyama H., Yamada T., Nakabayashi M. // *Nature*, 2021. – 598. – 304–307.
3. Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // *Accounts of chemical research*, 2017. – V. 50. – № 1. – P. 74–85.

НОВЫЕ «DES-ПОДОБНЫЕ» ЭВТЕКТИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗАХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Е. В. Ховренко, В. Ю. Баула, В. С. Сеник

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evh13@tpu.ru

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents DES) как новый тип ионных жидкостей имеют много преимуществ перед обычными органическими растворителями, таких как незначительное давление паров, негорючесть, хорошая химическая и термическая стабильность, нетоксичность, биоразлагаемость, возможность вторичной переработки и низкая цена [1]. Благодаря таким ценным свойствам, глубокие эвтектические растворители находят все более широкое применение в химии, химической технологии и биотехнологии [2].

Мы обнаружили, что при смешении мочевины или тиомочевины с КОН в соотношениях от 1:3 до 3:1 образуются стабильные эвтектические смеси с температурами замерзания от минус 14 до 70 °С. Исследованы некоторые физико-химические и спектральные свойства таких DES-подобных эвтектик (ИК, ЯМР, DSC/TGA/DTA и др). Кроме того, показано, что эти систе-

мы могут играть роль реагентов с уникальными свойствами.

Так, обнаружено, что при растворении бензила в этих DES при 55–60 °С (или микроволновом нагреве) происходит очень быстрое (1–15 мин) и селективное образование ценных биологически активных веществ фенитоина и тиофенитоина с почти количественными выходами 90–98 % (рис. 1).

Также обнаружено, что мочевины, КОН и аминокислоты образуют DES-подобные эвтектические смеси при 50–90 °С, в зависимости от соотношения компонентов. При нагревании этих смесей происходит очень быстрая реакция карбамоилирования (5–15 мин) с полной конверсией исходных аминокислот (рис. 2). Кроме того, некоторые аминокислоты в смеси с КОН образуют устойчивые жидкости при 30–90 °С, которые также являются реагентами и растворителями в реакции карбамоилирования.

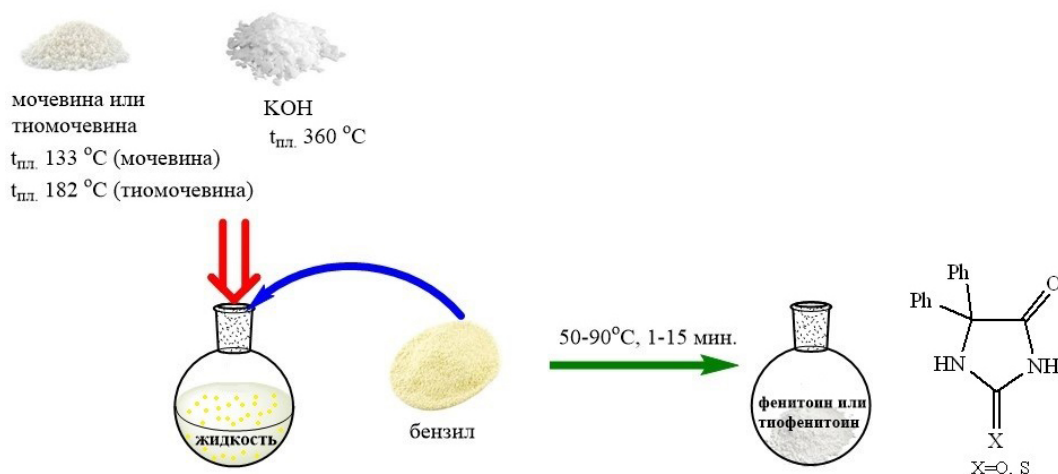


Рис. 1. Схема синтеза фенитоина и тиофенитоина

Таким образом, в найденных «DES-подобных» эвтектиках исследуемые реакции протекают с гораздо более высокими скоростями и выходами сравнительно с опубликованными методами [3–5]. Причина обнаруженной чрезвычайно высокой реакционной способности мочевины, тиомочевины и аминокислот, вероятно, связана с максимально возможными концентрациями реагирующих компонентов в полученных эвтектиках. Полученные и исследованные эвтектические смеси отличаются от классических DES тем, что играют роль не только растворителя, но и реагента, поэтому мы их определяем как DES-подобные системы.

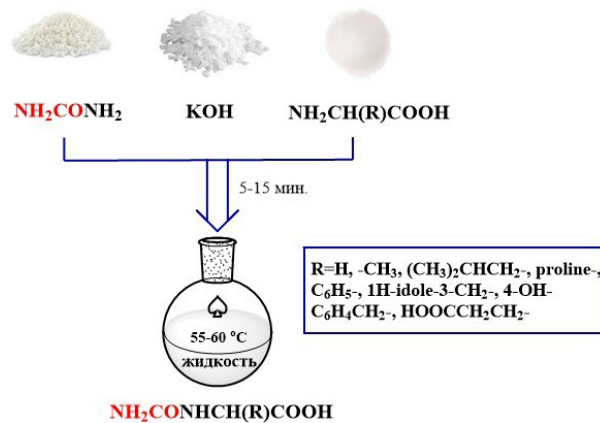


Рис. 2. Схема получения карбамоиламинокислот

Список литературы

1. El Achkar T., Greige-Gerges H., & Fourmentin S. // *Environ. Chem. Lett.*, 2021. – V. 19. – № 4. – P. 3397–3408.
2. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., & Bulatov A. // *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2020. – V. 129. – P. n/a – n/a.
3. Кравченко А. Н. // *Успехи химии*, 2006. – № 3. P. 217-233.
4. Konnert L., Lamaty F., Martinez J., Colacino E. // *Chem. Rev.*, 2017. – Vol. 117. – P. 13757–13809.
5. Puccetti F., Lukin S., Užarević K., Colacino E., Halasz I., Bolm C. and Hernández José G. // *Chem. Eur. J.*, 2022. – Vol. 28. – P. n/a – n/a.

ТЕТРАЗОЛЫ КАК СТРОИТЕЛЬНЫЙ БЛОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ

Д. А. Чаплыгин

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

ФГБ УН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

С начала прошлого века в качестве перспективных высокоэнергетических материалов (ВЭМ) рассматриваются полиазотистые гетероциклические системы. Так, благодаря целому ряду практически полезных свойств, таких как высокое содержание азота, положительная энтальпия образования, а также сравнительно высокая термическая и химическая стабильность тетразолы привлекают внимание исследователей. Однако зачастую получение данных энергоемких соединений осложняется жесткостью условий проведения реакций и ограниченности синтетических подходов для введения дополнительных эксплозифорных фрагментов в структуры молекул. Так ранние попытки получить соли 5 (тринитрометил)тетразола с некоторыми азотсодержащими основаниями путем прямой нейтрализации привели к восстановлению тринитрометильного фрагмента с образованием производных (динитрометил)тетразола [1]. Поэтому поиск новых способов построения высокоэнергетических ансамблей на основе тетразолов остается важной задачей.

Нами был использован путь метатезиса для получения целевых высокоэнергетических солей **3a–f**, состоящий из аниона 5-(тринитрометил)

тетразола и различных полиазотистых катионов. Полученные соединения обладают высокими рассчитанными положительными энтальпиями образования и умеренной термостабильностью. Чувствительности к трению солей находятся в интервале 5–50 Н, что позволяет классифицировать их как соединения, приближенные по ряду характеристик к инициирующим взрывчатым веществам. Исходная серебряная соль получалась на основе одnoreакторной трансформации коммерчески доступного цианоацетамида [2].

Другим направлением нашей работы стало использование тетразольного фрагмента для получения мономеров для высокоэнергетических полимеров. При проведении реакции винилирования, как с функционализированным тетразолом, так и с гибридными системами, содержащими помимо тетразольного гетероцикла еще и фуроксановый, нами были получены соответствующие винильные производные **2a–d**.

На основе данной методики нами были впервые с умеренными выходами синтезированы производные (2-винилтетразол-5-ил)фуроксанов **2a–c**, обладающие умеренной термической стабильностью и представляющие интерес в качестве энергоемких мономеров.

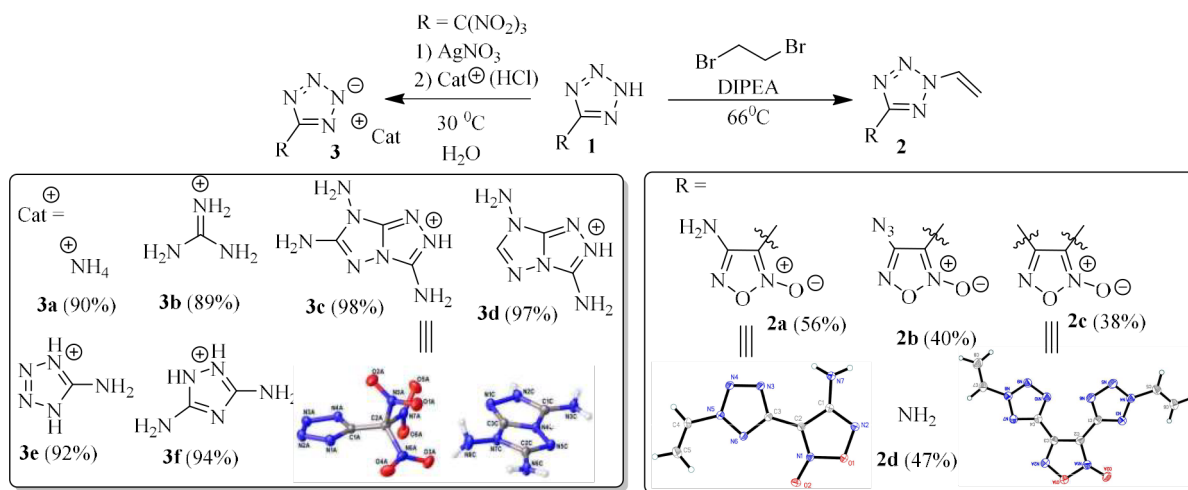


Схема 1.

Список литературы

1. Haiges R., Christe K. O. // *Inorganic Chemistry*, 2013. – 52. – № 12. – P. 7249–7260.
2. Chaplygin D. A., Larin A. A., Muravyev N. V., Meerov D. B., Kosareva E. K., Kiselev V. G., Pivkina A. N., Ananyev I. V. and Fershtat L. L. // *Dalton Transactions*, 2021. – V. 50. – P. 13778–13785.
3. Chaplygin D. A., Larin A., Meerov D., Monogarov K., Pronkin D., Pivkina A., Fershtat L. // *ChemPlusChem*, 2022. – V. 87. – Issue 12. – e 202200365.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ГУБЕНА-ГЁША В СИНТЕЗЕ ИМИДОТИОЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Е. А. Чув

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина С. В. Воробьев

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, tchueveg@yandex.ru

Имидоэфиры, благодаря легкости их синтеза, высоким выходам этих реакций, и возможности их дальнейшего применения без дополнительной очистки, используются для получения ряда гетероциклических соединений, таких как азолы, содержащие стерически затрудненные фрагменты фенола [1]. Серосодержащие аналоги имидоэфиров – имидотиоэфиры – должны проявлять большую активность в таких реакциях, так как они сопровождаются отщеплением хорошего нуклеофуга – тиола. В литературе мало данных об использовании имидотиоэфиров в синтезе гетероциклов; так, например, они используются в реакциях получения полифункциональных имидазолов, с выходами целевых соединений, достигающими 90 %, в сравнительно мягких условиях [2]. Целевые соединения находят применение в производстве природных соединений, фармацевтике и ряде других отраслей. Исходя из вышеизложенного, разработка путей синтеза новых тиоимидоэфиров является актуальной задачей органической химии.

В литературе имеется крайне ограниченное количество сведений о получении тиоимидоэфиров. Основными способами являются присоединение тиолов к нитрилам по реакции Пиннера [3] или взаимодействие металлоорганических соединений с изотиоцианатами [4]. Оба метода не лишены недостатков (низкая доступность ис-

ходных реагентов, их токсичность, сложность методик препаративного синтеза). По имеющимся данным, ещё одним способом получения таких соединений является конденсация тиоцианатов с резорцином [5]. Данный метод представляет собой модифицированную реакцию Губена-Гёша, где вместо нитрилов используют тиоцианаты. Нами были проведены попытки получения нового соединения – гидрохлорида S-бутилового имидотиоэфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты, однако применение описанного способа получения приводило к неудовлетворительным результатам, продукт получался с крайне низким выходом (менее 5 %). Нами было предложено изменить условия проведения эксперимента, вместо хлорида цинка, выступающего в роли кислоты Льюиса, был взят хлорид алюминия. Применение полученной системы позволило увеличить выход целевого соединения. Кроме того, замена кислоты Льюиса позволила впервые получить гидрохлорид S-бутилового имидотиоэфира 2,4-диметоксибензойной кислоты.

Состав всех полученных веществ установлен с помощью элементного анализа, структуры синтезированных соединений доказаны методами ИК-Фурье спектроскопии, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

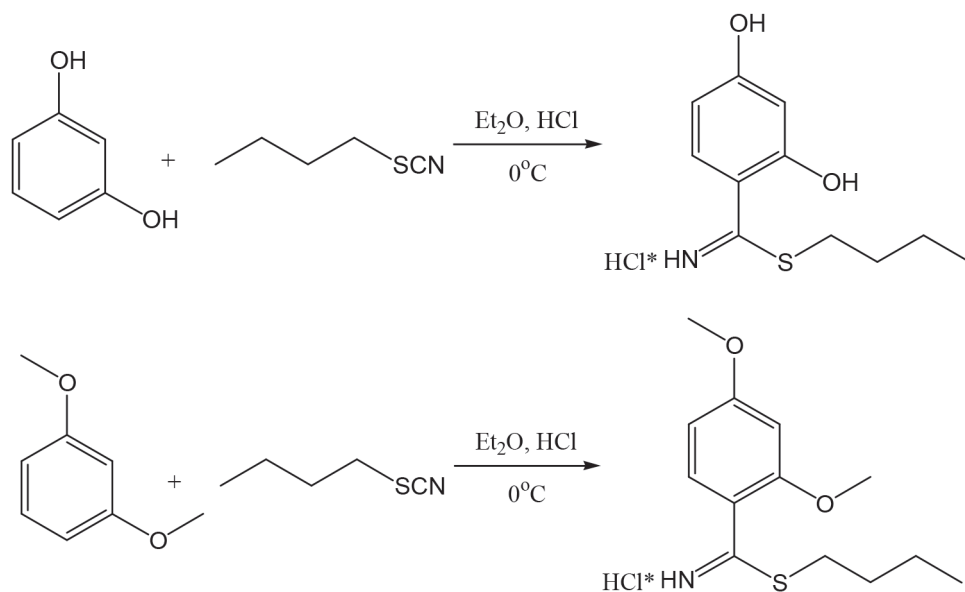


Схема 1.

Список литературы

1. V. I. Kelarev, S. G. Shvekhgeimer, V. N. Koshchev, G. A. Shvekhgeimer, A. F. Lunin // *Chem. Heterocycl. Comp.*, 1984. – V. 20. – № 7. – P. 721–723.
2. Jing Luo, Wenteng Chen, Jiaan Shao, Xingyu Liu, Ke Shu, Pai Tang, Yongping Yu // *RSC Advances*, 2015. – V. 5. – P. 55808–55811.
3. J. Poupaert, A. Bruylants // *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1975. – V. 84. – № 1–2. – P. 61–66.
4. Nadia Lage, Serge Masson, André Thuillier // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1991. – V. 59. – № 1–4. – P. 141–144.
5. R. J. Kaufmann, R. Adams // *J. Am. Chem. Soc.*, 1923. – V. 45. – № 7. – P. 1744–1752.

НОВЫЕ ХРОМЕНО[2,3-с]ПИРРОЛЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ПУТЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАХВАТА КАРБЕНА РОДИЯ (II)

Е. Г. Чупахин^{1,2}, Г. П. Кантин², Д. В. Дарьин², М. Ю. Красавин^{1,2}, А. Е. Бердникова¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. Г. Чупахин

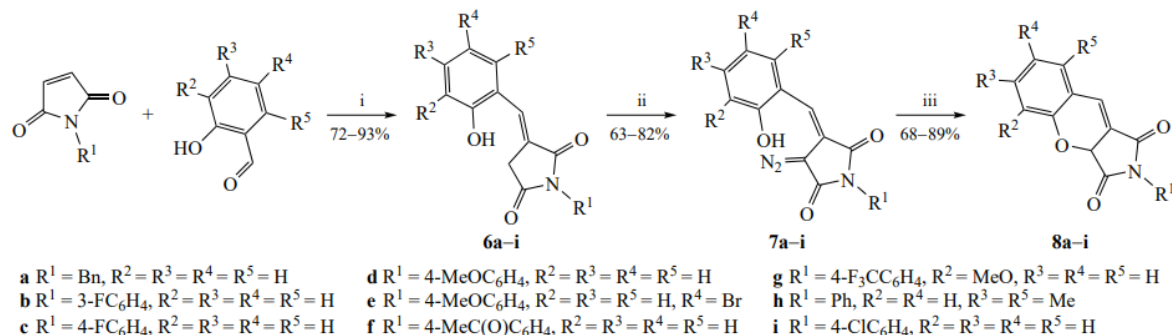
¹Балтийский Федеральный Университет им. Канта
236041, Калининград

²Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Санкт-Петербург

2Н-хромены и дигидро-2Н-хромены обладают большой биологической активностью. Некоторые биоактивные 2Н-хромены включают в себя соединения, обладающие противовоспалительной активностью, соединения, ингибирующие тирозинкиназу. Дигидро-2Н-хроменовая часть широко представлена в различных натуральных продуктах. Сообщалось о многочисленных стратегиях построения 2Н-(дигидро)-хроменового ядра, однако, учитывая характер этого гетероциклического ядра, создание новых синтетических методов для доступа к нему, особенно недостижимыми с помощью обычных

стратегий, является весьма желаемым. Недавно мы изучили новый тип гетероциклических α-диазокарбонильных соединений, а именно (Е)-3-арилиден-4-диазопирролидин-2,5-дионы. Мы рассудили, что если карбен родия (II) был получен из диазосубстрата несущего соседнюю 2-гидроксibenзилиденную группу, то образование 2Н-хромена может быть весьма вероятным.

Результаты текущего исследования представлены на схеме 1. Первоначальная реакция Виттига с образованием ильда фосфония *in situ* давала наилучшие выходы 2-гидроксibenзилиденсукцинимидов 6 аЦi. Последние были



Scheme 1 Reagents and conditions: i, PPh_3 , MeOH, room temperature, 12 h; ii, K_2CO_3 , 3-(chlorosulfonyl)benzoic acid, NaN_3 , MeCN/water (7:1), room temperature, 20–24 h; iii, $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 mol%), CH_2Cl_2 , room temperature, 2–4 h.

Схема 1

подходящими субстратами для не содержащего сульфонилазидов диазотрансфера в водном ацетонитриле. В результате были получены химически стабильные диазосоединения 7 аЦ с лучшими выходами. Без дальнейшей оптимизации, генерация карбена родия (II) и реакции внутримолекулярного введения, были инициированы $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 мол. %), то есть в условиях идентичных тем, которые применяются при получении индолизинов 5. В результате были достигнуты наилучшие выходы хромено[2,3-с]пиролл-1,3(2Н, 3аН)-дионов 8а–i. Имея примерный набор синтезированных хромено[2,3-с]пиролл-1,3(2Н, 3аН)-дионов, мы хотели продемонстрировать, что те же самые ненасыщенные трициклические продукты могут служить предшественниками дигидро-2Н-хроменов с тем же паттерном замещения. С этой целью мы провели гидрирование двух соединений (8f,i) на катализаторе Pd/C. Оба исходных соединения подверглись чистому и высоко выходному превращению в диастереомерно чистые продукты

9а,b всего за 12 часов при температуре окружающей среды. Относительная стереохимия соединений 9а,b была определена на основе их спектров NOESY. Следует отметить, что в ходе каталитического гидрирования соединений 8f,i, ацетильные и хлорные заместители остались нетронуты. Таким образом, мы описали беспрецедентное проникновение в ядро 2Н-хромена посредством внутримолекулярной реакции введения О–Н карбена родия (II), полученного из ранее описанного типа диазосоединений (Е)-3-арилиден-4-диазопирролидин-2,5-дионов, обладающих стратегически расположенной фенольной функциональностью. Этот подход привел к появлению до сих пор неописанной версии привилегированных 2Н-хроменов. Более того, последние могут быть легко и эффективно восстановлены до соответствующих дигидро-2Н-хроменов, сходных с природными каркасами. Эти результаты расширяют сферу применения диазохимии при конструировании соответствующих медицине гетероциклов.

Список литературы

1. Радж В. и Ли Д. // Журн. *Front. Chem.*, 2020. – Т. 8.
2. Чинпрача С., Каралай Ч., Понглиманонт Ч., Канджана-Опас А. // Журн. *Nat. Prod.*, 2009. – Т. 72.
3. Чэн Ц.-Ф., Ишикава А., Оно Е., Арпениус Т., Надзан А. // Журн. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003. – Т. 13.
4. Чупахин Е. Г., Кантин Г. П., Дарьин Д. В., Красавин М. // Журн. *Mendeleev Commun.*, 2021. – Т. 31.

СИНТЕЗ 1-[3-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)АЛЛИЛ]- И 1-[2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)АЛЛИЛ]-1,2,3,6- ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ

В. А. Шадрикова, А. П. Калмыкова

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Органическая химия» Ю. Н. Климочкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, shadrikova.va@samgtu.ru

Замещенные 1,2,3,6-тетрагидропиридины, содержащие минимум два реакционных центра, являются перспективными прекурсорами для синтеза новых би- и полициклических соединений, близких по структуре с природными алкалоидами и потенциально обладающих биологической активностью.

Установлено, что из 1-алкил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов под действием TfOH формируется дикатионный интермедиат [1], вступающий в меж- и внутримолекулярные реакции Фриделя-Крафтса в роли алкилирующего агента [1-4]. Кроме того, нами было показано, что 1-[2-(адамантил-1)-2-гидроксиэтил]-1,2,3,6-тетрагидропиридины в среде TfOH претерпевают внутримолекулярную скелетную перегруппировку Вагнера-Меервейна с образованием пентациклических структур [5]. Таким образом, в зависимости от природы заместителя при атоме азота 1,2,3,6-тетрагидропиридина кратная связь может быть как нуклеофильным центром, так и предшественником электрофильного центра в реакциях, протекающих в кислых средах.

В продолжение исследований в области превращений производных 1,2,3,6-тетрагидропири-

дина в кислых средах нами осуществлен синтез серии 1-[3-(адамантан-1-ил)аллил]- и 1-[2-(адамантан-1-ил)аллил]-1,2,3,6-тетрагидропиридинов **4a-g** и **5a-g** из соответствующих бромидов пиридиния **2a-g** и **3a-g**.

Четвертичные соли **2a-g** и **3a-g** получали кватернизацией пиридина и его гомологов **1a-g** 1-(3-бромпроп-1-ен-1-ил)-адамантаном и 1-(3-бромпроп-1-ен-2-ил)-адамантаном, которые, в свою очередь, были синтезированы по известной методике [6]. Продукты кватернизации очищали перекристаллизацией из смеси ацетон-этанол.

Затем полученные соли **2a-g** и **3a-g** были введены в реакцию с NaBH_4 в MeOH [7], что позволило получить серию новых 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **4a-g** и **5a-g** с двумя реакционными центрами и с различным расположением заместителей по отношению к кратной связи.

Структуры полученных соединений были предложены на основании совокупности данных ЯМР, ИК-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

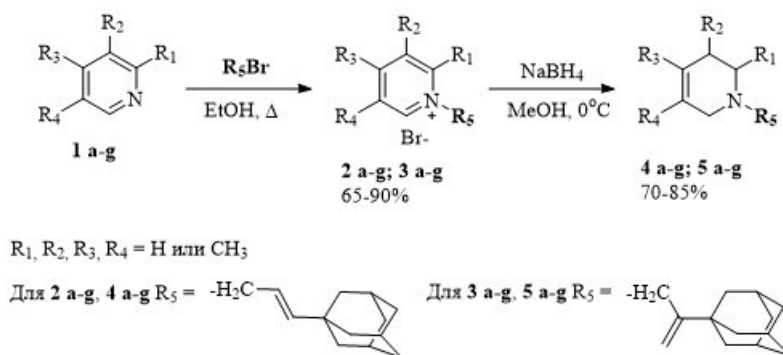


Схема 1

Список литературы

1. Klumpp D. A. [и др.] // *Tetrahedron Lett.*, 2001. – V. 42. – № 34. – P. 5821–5823.
2. Шадрикова В. А. [и др.] // *Химия гетероцикл. соединений*, 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 891–898.

3. Шадрикова В. А., [и др.] // Журнал органич. химии, 2016. – Т. 52. – № 10. – С. 1461–1470.
4. Шадрикова В. А. [и др.] // Химия гетероцикл. соединений, 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 909–914.
5. Шадрикова В. А. [и др.] // Химия гетероцикл. соединений, 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 898–908.
6. Баймуратов М. Р. Дис. ... канд. хим. наук. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2015. – 189 с.
7. Grierson D. S. D; Harris M.; Husson H. // J. Am. Chem. Soc., 1980. – V. 107. – № 3. – P. 1064–1082.

СИНТЕЗ ФУРО- И ТИЕНОИЗОИНДОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРКАСОМ

Е. Р. Шелуха, Е. Д. Яковлева, В. Е. Опрышко

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической химии РУДН В. П. Зайцев

Российский университет дружбы народов

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, jshelukho@gmail.com

В настоящее время создание биоактивных молекул стало наиболее практически важной частью развития тонкого органического синтеза. При этом особое внимание уделяется поиску эффективных атом-экономичных методов получения органических соединений, в основе структуры которых лежат пятичленные гетероциклы. Установлено, что производные фурана и тиюфена, конденсированных как с ароматическими, так и карбоциклическими фрагментами, проявляют широкий спектр биологической активности, что позволяет использовать их в качестве лекарственных средств (схема 1) [1–3].

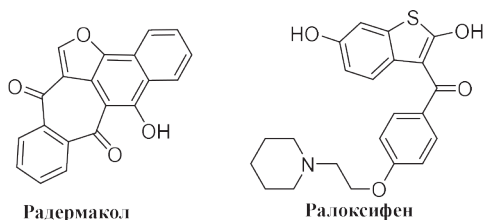
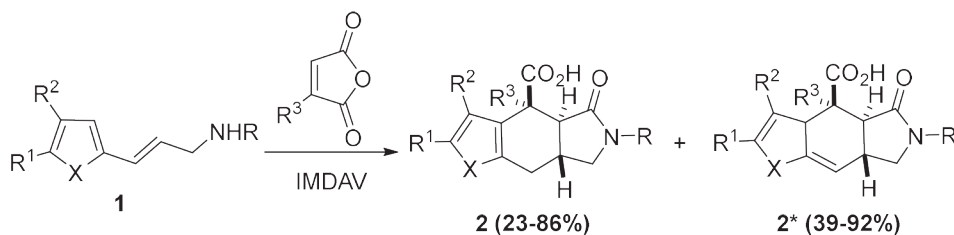


Схема 1. Производные фурана и тиюфена с высокой биологической активностью

На кафедре органической химии РУДН в течение нескольких лет ведутся исследования взаимодействия фурил- и тиенилаллиламинов **1** с малеиновым ангидридом и его производными в условиях реакции IMDAV (от англ. Intramolecular Diels–Alder Vinylarene reaction). Ранее было установлено, что такое взаимодействие приводит к образованию конденсированных фуро- и тиеноизоиндолкарбонновых кислот **2** и **2*** (схема 2) [4].

Целью настоящей работы является расширение химического разнообразия фуро- и тиеноизоиндолкарбонновых кислот и изучение границ применимости реакции IMDAV в ряду фурил- и тиенилаллиламинов **6**, конденсированных по двойной связи с карбоциклическим каркасом. Для получения аллиламинов **6** был проведён многостадийный синтез, исходными соединениями для которого стали коммерчески доступные циклокетоны **3** (схема 3).

Завершающим этапом данной работы стало проведение реакции взаимодействия аллила-



X = O, S; R = Aryl; R¹ = H, Alkyl, Aryl, Hal; R² = H, Aryl; R³ = H, Alkyl, Aryl

Схема 2. Получение фуро- и тиеноизоиндолкарбонновых кислот **2** и **2***

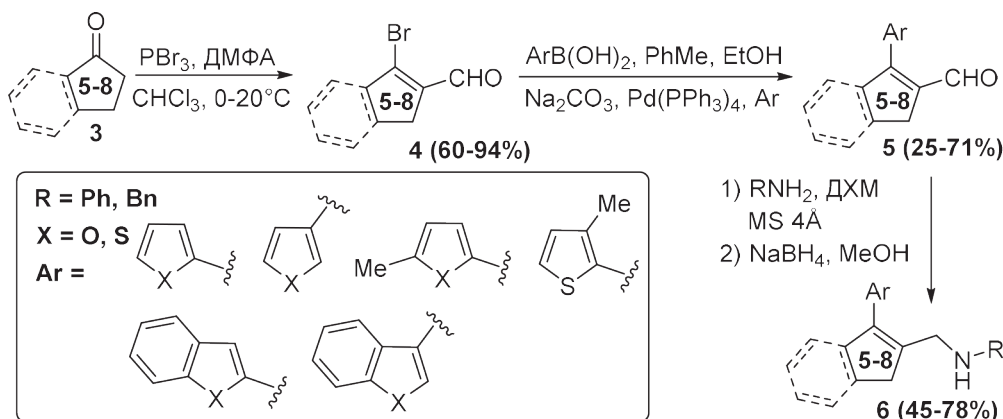


Схема 3. Синтез фурил- и тиенилаллиламинов 6

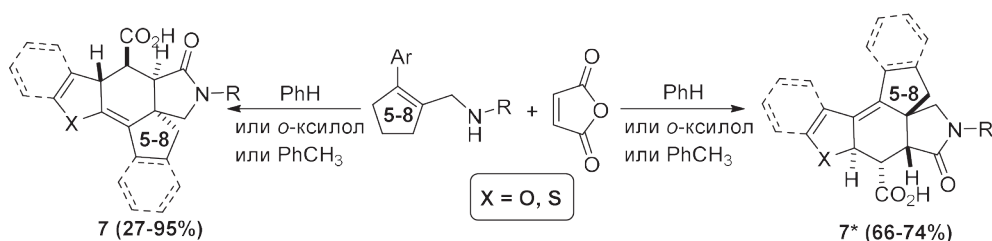


Схема 4. Синтез фууро- и тиеноизоиндолкарбоновых кислот 7 и 7*

минов **6** с малеиновым ангидридом. Кипячение реакционной смеси в бензоле, толуоле или *орто*-ксилоле в течение 4–6 часов с последующим охлаждением приводило к образованию мелкокристаллического осадка фууро- и тиеноизоиндолкарбоновых кислот **7** и **7*** (схема 4).

Таким образом, высокотемпературное взаимодействие фурил- и тиенилаллиламинов **6** с

малеиновым ангидридом протекает как IMDAV процесс с образованием фууро- и тиеноизоиндолкарбоновых кислот **7** и **7***, конденсированных с карбоциклическим каркасом.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00179).

Список литературы

1. Also M. A. S. et al. // *Journal of Chemical Sciences*, 2018. – V. 130. – P. 1–11.
2. Manna S. K. et al. // *ChemistrySelect*, 2023. – V. 8. – № 1. – P. e202203150.
3. Nadirova M. A. et al. // *Synthesis*, 2020. – V. 52. – № 15. – P. 2196–2223.

ПОСТРОЕНИЕ 2*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

А. Д. Шуваев, К. Ю. Титенкова

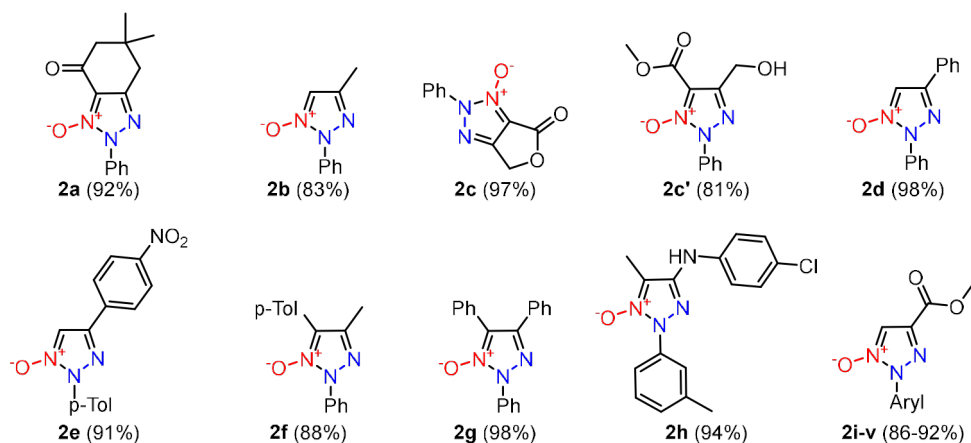
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с., заведующий лабораторией Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, alexandrbrauer17@gmail.com

Производные 2-*H*-1,2,3-триазолов являются важным классом гетероциклических соединений, обладающим широким спектром

применения в аграрном секторе, медицине, фотовольтаике. Известные на данный момент методы их получения энерго- и трудозатратны,



Aryl = Ph (**2i**), 3-MeC₆H₄ (**2j**), 4-(Et₂N)C₆H₄ (**2k**), 4-EtOC₆H₄ (**2l**), 2,4,6-Me₃C₆H₃ (**2m**), 4-ClC₆H₄ (**2n**), 2-ClC₆H₄ (**2o**), 3-ClC₆H₄ (**2p**), 3,5-Cl₂C₆H₃ (**2q**), 3-Cl-4-FC₆H₃ (**2r**), 4-BrC₆H₄ (**2s**), 3-NO₂C₆H₃ (**2t**), 4-NO₂C₆H₃ (**2u**), 4-MeC₆H₄ (**2v**).

Рис. 2. Библиотека полученных 2-Н-1,2,3-триазол-1-оксидов

санных 2-Н-1,2,3-триазол-1-оксидов (**2a–v**) с различными заместителями в положениях N(2), C(4) и C(5) гетероцикла с хорошими выходами (Рисунок 2).

Полученные данные позволяют заявить о разработке универсального экологичного и

атом-экономичного метода получения различных 2-Н-1,2,3-триазол-1-оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10109).

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В КОНТРОЛЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИТРОНИЛ-НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. К. Шуриков

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, mks10@tpu.ru

Координация основания Льюиса на электрон-дефицитную область электронной оболочки атома галогена представляет собой невалентное взаимодействие, называемое галогенной связью. Галогенная связь за счет своей селективности и гидрофобности находит свое применение в таких областях как катализ, дизайн лекарственных средств, химия материалов и также многих других [1].

Изменяя структуры тектонов, способных вступать в невалентные взаимодействия такого типа, можно контролировать мотив формируемых синтонов, изменяя тем самым итоговую кристаллическую структуру получаемых образцов. Взаимное расположение соединений с неспаренным электроном – нитронил-нитроксильных радикалов – в кристаллической решетке является одним из ключевых факторов, опреде-

ляющим магнитные свойства получаемых материалов [2].

Для исследования влияния положения донора галогенной связи на кристаллическую упаковку, нами были получены и выделены радикалы **1** и **2** (Схема 1). Как мы предположили, иодэтильная группа будет формировать короткий контакт с атомом кислорода радикального центра, и таким образом будут получены молекулы, обладающие свойствами как донора, так и акцептора галогенной связи.

Радикал **1** кристаллизовался в системах ацетонитрил/дихлорметан, ацетонитрил/дихлорметан/толуол и декалин/дихлорметан. Во всех случаях, несмотря на несколько различную форму кристаллов, все они были сформированы на основе идентичных элементарных ячеек (Схема 2), в которой наблюдается формирование коротких контактов между атомами кислорода

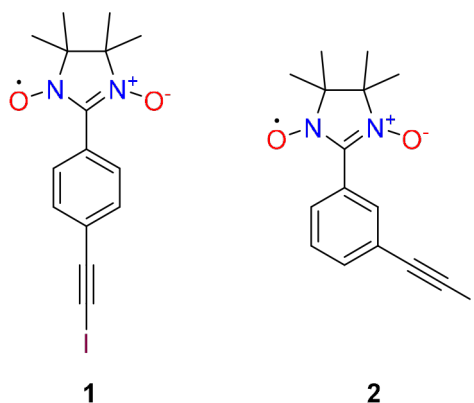


Схема 1. Исследуемые нитронил-нитроксильные радикалы

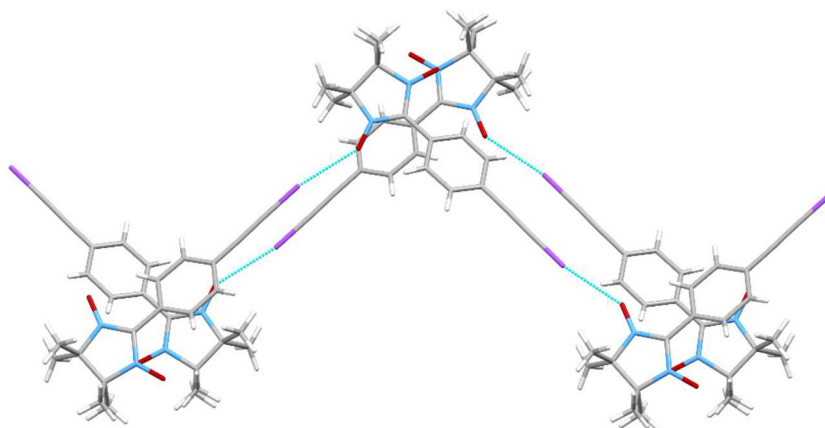


Схема 2. Кристаллическая решетка в образце радикала **1**

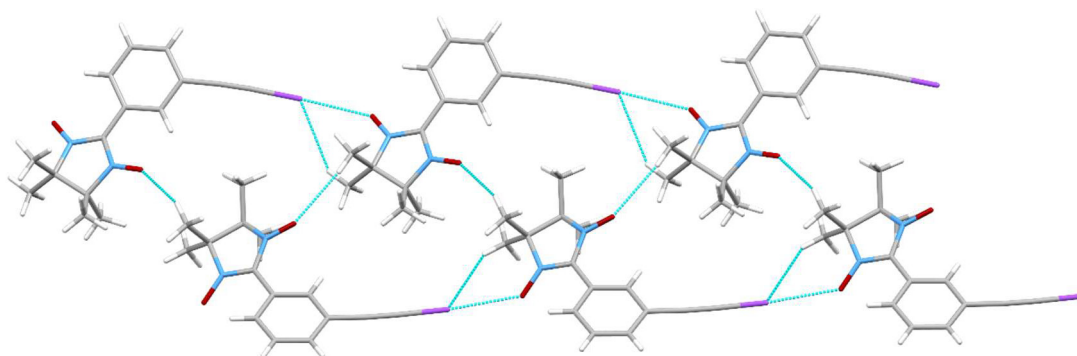


Схема 3. Кристаллическая решетка в образце радикала **2**

радикального центра и иодом иодэтинильной группы: $\angle \text{C-I}\cdots\text{O} = 168,17(14)^\circ$, $N_c = 0,82$ [3].

Кристаллизация радикала **2** в смеси гептан/дихлорметан и декалин/дихлорметан также позволила получить короткие контакты между атомами кислорода радикального центра и атомом иода: $\angle \text{C-I}\cdots\text{O} \in [173,38(13)^\circ; 176,77(12)^\circ]$, $N_c \in [0,83; 0,84]$ [3] (Схема 3).

Таким образом, были получены нитронил-нитроксильные радикалы, обладающие

свойствами как донора, так и акцептора галогенной связи. Полученные данные лягут в основу дальнейших исследований органических магнитных материалов на основе стабильных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00077 <https://rscf.ru/project/22-73-00077/>.

Список литературы

1. Metrangolo P., Resnati G. *Halogen Bonding I. // Topics in Current Chemistry.* – Vol. 358.
2. Hicks R. G. (Robin G. Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. Wiley-Blackwell, 2010. – P. 588.
3. Bondi A. Van der waals volumes and radii // *Journal of Physical Chemistry.* American Chemical Society, 1964. – Vol. 68. – № 3. – P. 441–451.

СИНТЕЗ ЭПОКСИИЗОИНДОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ (ТИО, СЕЛЕНО)МОЧЕВИННЫЙ ФРАГМЕНТ, С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ IMDAF

Д. М. Щевников, Д. Ф. Мерцалов, Л. В. Ловцевич

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической химии ФФМиЕН РУДН В. П. Зайцев

Российский Университет Дружбы Народов

117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, shchevnikov.dm@gmail.com

Исследования в области производных мочевины, тиомочевины, селеномочевины занимают огромную нишу в органической, фармацевтической и лечебной химии, поскольку известно огромное количество лекарственных средств, пищевых добавок, вспомогательных соединений, используемых в промышленности, содержащих скелеты этих молекул. (Тио, селено)мочевины привлекают внимание благодаря своей высокой противоопухолевой активности и, в то же время, приемлемо низкой цитотоксично-

сти. Они используются в качестве противомикробных и антибактериальных средств широкого спектра действия, а важность мочевинового фрагмента в качестве пестицидов, фунгицидов и бактерицидных средств давно известна. Фенурон **A** (гербицид сплошного действия) и амбазон **B** (средство профилактического лечения тонзилита) являются отличными примерами наличия подобных скелетов в биологически активных соединениях различной направленности, а такое соединение как эбселен **B**, использующийся в

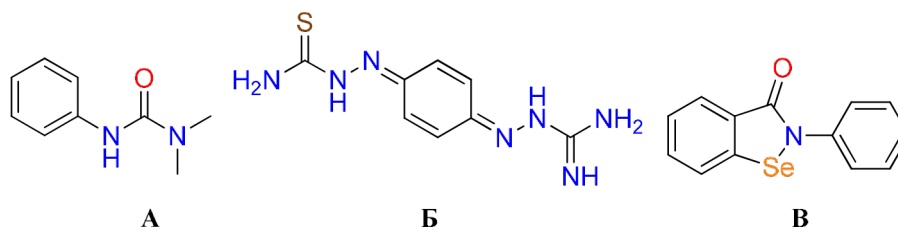


Схема 1.

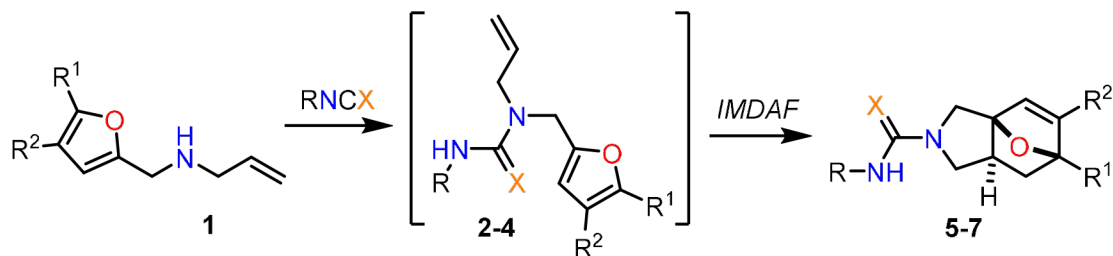
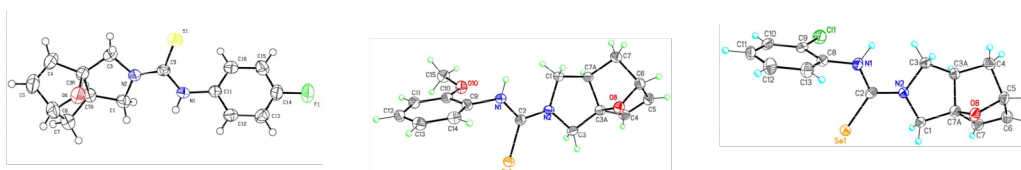
R = Ar, Alk; R¹ = H, Alkyl, Ar, Hal; R² = H, Me, Br; X = O, S, Se

Схема 2.

качестве антиоксиданта, доказывает, что селеносодержащие органические молекулы также имеют потенциал использования в фармацевтической химии (Схема 1).

Представленная работа, показывающая возможность легкого введения описанных выше фрагментов в эпоксиизоиндолный каркас, основана на тандемной реакции нуклеофильного присоединения / внутримолекулярного [4+2] циклоприсоединения *N*-фурфурил-*N*-аллиламинов **1** [1] под действием алкил- и арилзамещённых изоцианатов, изотиоцианатов и изоселеноцианатов **2** (Схема 2).

Было показано, что кипячение *N*-фурфурил-*N*-аллиламинов **1** с соответствующими алкил- и арил-изоцианатами, изотиоцианатами и изоселеноцианатами в бензоле или толуоле в течение 6–8 часов приводит к образованию эпоксиизоиндолил(тио, селено)мочевин **5–7** с выходом от умеренного до высокого (49–93 %). Пространственные структуры полученных продуктов были однозначно подтверждены с помощью метода РСА и представлены на Схеме 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (проект № 22-73-00127).

Список литературы

1. *Nadirova M. A.; Khanova A. V.; Zubkov F. I.; Mertsalov D. F.; Kolesnik I. A.; Petkevich S. K.; Potkin V. I.; Shetnev A. A.; Presnukhina S. I.*

Sinelshchikova A. A.; Grigoriev M. S.; Zaytsev V. P. // Tetrahedron, 2021. – 85. – 132032.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОТИАЗОЛОВ

В. Ю. Эрзямкина, Ю. В. Пахомова, С. К. Тусупова
Научный руководитель – к.х.н., ассоциированный профессор Е. В. Минаева

Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова
100024, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, nika_erzyamkina.2012@mail.ru

Тиазолилсодержащие азокрасители представляют собой очень важный класс химических веществ, которые находят широкое применение в различных областях, таких как текстильная, бумажная, лакокрасочная промышленность [1]. Они также являются биологически активными

веществами и используются в фармацевтической и пищевой промышленности в качестве красителей, которые добавляются к фармацевтическим препаратам [2].

В продолжение исследований [3] по синтезу разнообразных производных тиазола из

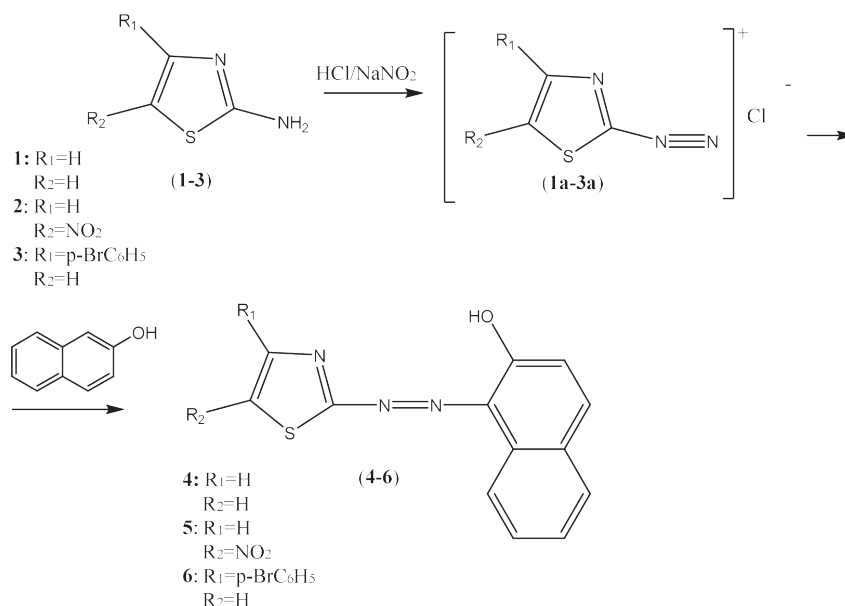


Рис. 1. Схема синтеза азокрасителей 4–6

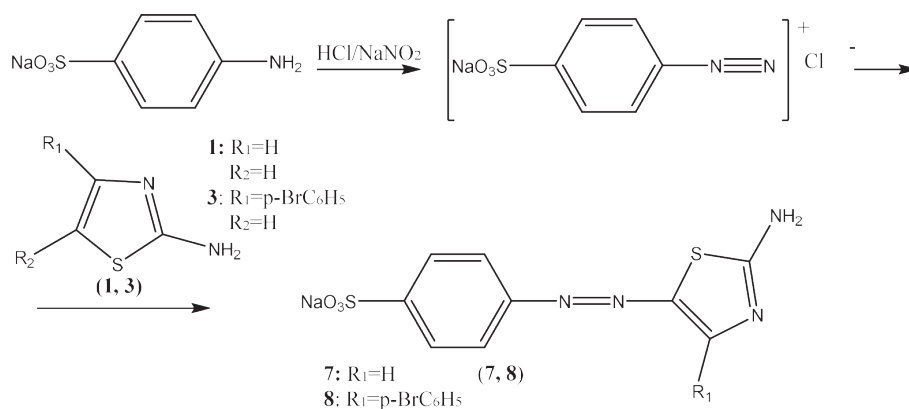


Рис. 2. Схема синтеза азокрасителей 7, 8

легкодоступных исходных материалов мы осуществили синтез серии тиазолилсодержащих азокрасителей (4–8), потенциально обладающих биологической активностью. Схема синтеза тиазолилсодержащих азокрасителей (4–6) приведена на рисунке 1.

Схема синтеза тиазолилсодержащих азокрасителей (7, 8) приведена на рисунке 2. Структура синтезированных азокрасителей (4–8) доказана методами ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Максимумы поглощения азокрасителей (4–8) в этаноле

Номер соединения	λ (нм)
4	480
5	551
6	503
7	400
8	448

Максимумы поглощения синтезированных азокрасителей (4–8) в этаноле представлены в таблице.

Список литературы

1. М. А. Metwally, Ebrahim Abdel-Galil, Amira Metwally, Fathy A. Amer // *Dyes and Pigments*, 2012. – Volume 92. – Issue 3. – P. 902–908. – <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.009>.
2. В. А. Грудько, В. А. Георгиянц, А. С. Материенко // *Вестник КазНМУ*, 2013. – Т. 3. – № 5. – С. 27–31.
3. Л. К. Салькеева, Е. В. Минаева // *Вестник Карагандинского университета. Серия химия*, 2015. – Т. 80. – № 4. – С. 4–10.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 11Н-ИНДЕНО[1,2-*b*]-ХИНОКСАЛИН-11-ОНА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. А. Юнгблюдт, А. Р. Коврижина

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, eva.iungbliudt@gmail.com

Ранее было обнаружено [1], что оксим 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1, схема 1) имеет биологическую активность, являясь эффективным и специфическим ингибитором семейства ферментов C-Jun N-терминальных киназ (JNK), однако обладает низкой раствори-

мостью в воде, что препятствует проведению клинических испытаний.

Целью нашего исследования является разработка подходов к синтезу новых производных 11Н-индено[1,2-*b*]-хиноксалина для повышения водорастворимости путем модификации оксим-

ного фрагмента реакцией восстановления до аминогруппы.

Первым этапом нашего исследования являлось получение 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она (3) реакцией конденсации нингидрина и *орто*-фенилендиамина [2], вторым – получение оксима 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она реакцией оксимирования (4) (Схема 2) [3].

Реакции получения 11-амино-11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалина проводили по схеме 3 в следующих условиях:

- При комнатной температуре с использованием смеси уксусной кислоты и метанола в качестве растворителя;
- В ультразвуковой бане при комнатной температуре в уксусной кислоте;
- При $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 2 часов с использованием смеси уксусной кислоты и метанола в качестве растворителя;

- При $t = 36^\circ\text{C}$ в течение 48 часов в диэтиловом эфире;
- При $t = 65^\circ\text{C}$ в течение 5 часов с использованием смеси ТГФ и метанола в качестве растворителя.

Нами разработаны способы восстановления оксима 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она до 11-амино-11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалина. Полученные новые продукты идентифицированы методом ЯМР ^1H . Дальнейшее исследование будет направлено на расширение ряда производных 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она.

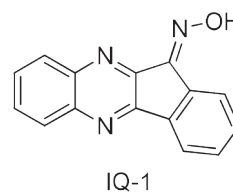


Схема 1.

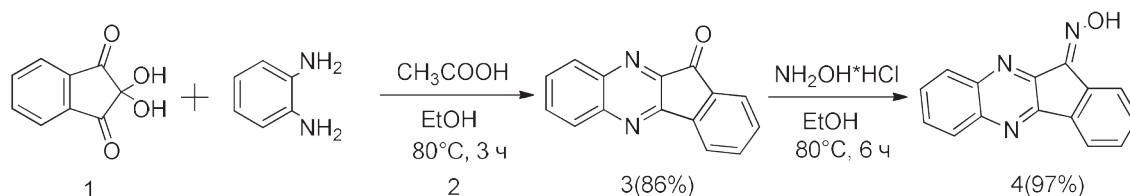


Схема 2.

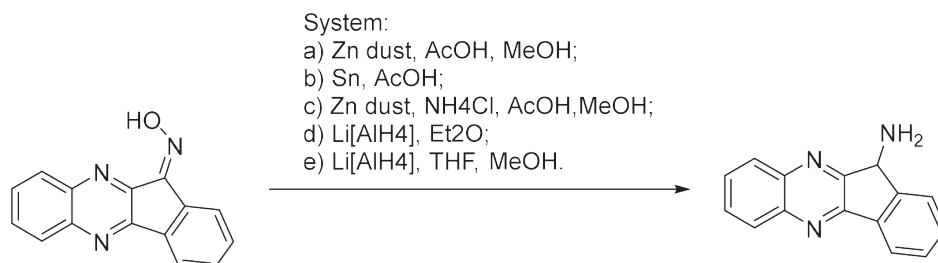


Схема 3.

Список литературы

1. I. A. Schepetkin, S. V Kushnarenko, G. Özek, L. N. Kirpotina, P. Sinharoy, G. A. Utegenova, K. T. Abidkulova, T. Özek, K. H. Baser, H. Kemal, A. R. Kovrizhina, A. I. Khlebnikov, D. S. Damron, M. T. Quinn. *Modulation of Human Neutrophil Responses by the Essential Oils from Ferula akitschkensis and their Constituents* // J. Agric. Food Chem., 2016.
2. Khan, Madiha Sahar; Munawar, Munawar Ali; Ashraf, Mohammad; Alam, Umber; Ata, Athar; Asiri, Abdullah Mohamed; Kousar, Samina; Khan, Misbahul Ain // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2014. – № 3. – P. 22.
3. Tseng, Chih-Hua; Chen, You-Ren; Tzeng, Cherng-Chyi; Liu, Wangta; Chou, Chon-Kit; Chiu, Chien-Chih; Chen, Yeh-Long.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ КАТЕХИНОВ ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

М. Д. Яновский

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, secretary@solid.nsc.ru

Биологические преимущества зеленого чая обусловлены содержанием в нем флавонолов, которые составляют 6–16 % сухих листьев зеленого чая по массе. Чайные флавонолы – это группа природных полифенолов, содержащихся в зеленом и черном чае. В зеленом чае содержатся четыре производных флавонола: эпикатехин (EC), эпигаллокатехин (EGC), галлат EC (ECG) и галлат EGC (EGCG). Они проявляют сильную антиоксидантную и антиангиогенную активность, а также способность подавлять пролиферацию клеток и модулировать метаболизм канцерогенов [1, 2].

Проблемы хранения и доставки катехинов до клеток организма заключаются в их неустойчивости при контакте с кислородом воздуха (особенно при повышении температуры), повышении pH среды, деградации в процессе пищеварения [3].

В определенной степени эта проблема решается с помощью метода микрокапсулирования, который предполагает физическое встраивание чувствительных биологически активных соединений в матрицу макромолекул, что приводит к росту устойчивости катехинов к условиям внешней среды.

Целью данной работы является получение и характеристика сухого экстракта зеленого чая и его инкапсулята (в качестве инкапсулирующего материала был взят мальтодекстрин).

Инкапсулированные образцы получили методами распылительной и лиофильной сушки. Полученные образцы изучались методом СЭМ:

Инкапсулят с распылительной сушки представляет собой частицы неправильной формы

вдавленной сферы 10–15 мкм в диаметре, а инкапсулят с лиофильной сушки – пластинки 20–30 мкм в длину и примерно 2 мкм в толщину.

Методом ВЭЖХ определили степень инкапсуляции катехинов, полученных с помощью распылительной сушки, которая составила 100 % для EGC, 92,8 % для EGCG и 84,1 % для ECG. Для инкапсулятов с лиофильной сушки степень инкапсуляции составляла, соответственно: 92,1 %, 94,8 % и 100 %.

Образцы экстракта и инкапсулята были подвергнуты термической обработке при различных температурах (65–70 °C для экстракта и 144 °C для инкапсулятов) и доступе воздуха.

Были рассчитаны эффективные константы скоростей окисления образцов в приближении псевдопервого порядка и энергия активации реакции окисления экстракта зеленого чая кислородом воздуха. Было обнаружено, что эффективные константы окисления экстракта при 70 °C довольно близки по значениям к эффективным константам окисления инкапсулятов при 144 °C, что говорит о росте устойчивости катехинов к окислению кислородом воздуха при инкапсулировании. При этом наблюдалось, что в среднем катехины в образцах инкапсулята с распылительной сушки окислялись немного медленнее в сравнении с образцами инкапсулята с лиофильной сушки.

Таким образом, показано, что с помощью инкапсуляции с полисахаридами возможно повысить термическую устойчивость катехинов зеленого чая.

Список литературы

1. Yang C. S. et al. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds // *Annual review of nutrition*, 2001. – V. 21. – № 1. – P. 381–406.
2. Henning S. M. et al. Catechin content of 18 teas and a green tea extract supplement correlates with the antioxidant capacity // *Nutrition and Cancer*, 2003. – Vol. 45. – № 2. – P. 226–235.
3. Komatsu Y. et al. Effects of pH and Temperature on Reaction Kinetics of Catechins in Green Tea Infusion // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1993. – Vol. 57. – № 6. – P. 907–910.

Секция 3

Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИТОХРОМ Р450-ЗАВИСИМОГО МЕТАБОЛИЗМА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. В. Кузиков, Р. А. Масамрех, Т. А. Филиппова, В. В. Шумянцева

ФГАОУ ВО «Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова» Министерства здравоохранения Российской Федерации
117997, г. Москва, ул. Островитянова, дом 1, alexeykuzikov@gmail.com

Введение. Цитохромы Р450 (СYP) – гем-ти-олатные монооксигеназы, участвующие в метаболизме большого числа лекарственных препаратов, что обуславливает их фармакологическую значимость. Современным подходом для определения активности цитохромов Р450 является использование электрохимических систем, в которых фермент иммобилизован на электроде, служащем для восстановления иона железа гема и инициирования каталитической реакции по отношению к субстратам. Преимуществом таких систем является отсутствие необходимости использования дополнительных белков и восстанавливающих коферментов. Однако для точного определения кинетических параметров цитохромов Р450 требуется проведение многоэтапного процесса анализа метаболитов ферментативных реакций. Мы предположили, что способность субстратов цитохромов Р450 и их метаболитов подвергаться электрохимическому окислению при различных потенциалах может использоваться для их определения без дополнительных стадий их разделения [1].

Методика эксперимента. В работе были сконструированы биелектродные системы на основе печатных графитовых электродов, в которых один из электродов был модифицирован дидодецилдиметиламмония бромидом (ДДАБ) и использовался для иммобилизации и электрохимического восстановления цитохромов Р450, второй электрод служил для количественного определения методом квадратно-волновой вольтамперометрии образующихся метаболитов

ряда лекарственных соединений с помощью их электрохимического окисления.

Результаты и их обсуждение. Различия в электрохимических свойствах (S)-варфарина и его метаболита (S)-7-гидроксиварфарина позволили нам разработать биелектродную систему для определения активности СYP2C9 [2]. Предел определяемых концентраций (S)-7-гидроксиварфарина и чувствительность были определены как 0,091 мкМ и 0,0075 А/М, соответственно. Кинетические параметры СYP2C9 по отношению к (S)-варфарину в электрохимической системе оказались сопоставимыми с аналогичными параметрами, полученными с помощью альтернативных ферментных систем. Схожая электрохимическая система была разработана для определения активности СYP2C9 по отношению к диклофенаку [3]. В этой системе электроды, используемые для определения метаболита диклофенака – 4'-гидроксидиклофенака, были модифицированы одностенными углеродными нанотрубками, что позволило снизить предел определяемых концентраций метаболита и повысить чувствительность по сравнению с немодифицированными электродами примерно в 1,4 и 37 раз, соответственно. Нами также была сконструирована электрохимическая система для определения активности СYP2C19 по отношению к фенитоину [4]. Предел определяемых концентраций метаболита ферментативной реакции – 4-гидроксифенитоина и чувствительность составили 0,04 мкМ и 0,062 А/М, соответственно. Кинетические параметры СYP2C19

в электрохимической системе по отношению к фенитоину, а также атипичный кинетический профиль его биотрансформации были сопоставимы с аналогичными характеристиками каталитического процесса, показанными ранее с помощью альтернативной ферментной системы. В настоящее время нами продолжаются исследования электрохимических свойств лекарственных соединений и их метаболитов с целью получения новых систем для определения

активности цитохромов P450. Перспективными направлениями дальнейшего развития таких систем являются повышение чувствительности электрохимического определения метаболитов и создание устройств, позволяющих в автоматическом режиме осуществлять определение образующихся метаболитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-75-00048, <https://rscf.ru/project/21-75-00048/>.

Список литературы

1. Кузиков А. В., Масамреkh Р. А., Филиппова Т. А., Шумянцева В. В. // *Biomedical Chemistry: Research and Methods*, 2022. – V. 5. – № 4. – e00176.
2. Kuzikov A. V., Filippova T. A., Masamrekh R. A., Shumyantseva V. V. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022. – V. 904. – 115937.
3. Kuzikov A. V., Filippova T. A., Masamrekh R. A., Shumyantseva V. V. // *Electrocatalysis*, 2022. – V. 13. – P. 630–640.
4. Kuzikov A. V., Filippova T. A., Masamrekh R. A., Shumyantseva V. V. // *Biophysical Chemistry*, 2022. – V. 291. – 106894.

ЗЕЛЕННЫЕ ИНДЕКСЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, andrey.shishov.rus@gmail.com

Концепция зеленой химии как отдельной дисциплины возникла в начале 1990-х годов и может рассматриваться как вклад химиков в идею устойчивого и экологически безопасного развития науки. Основными задачами зеленой химии являются сокращение и устранение использования и образования вредных веществ. Разделом химии, который вносит наибольший вклад в использование и образование опасных веществ, является органический синтез. По этой причине зеленый органический синтез доминировал в зеленой химии почти десятилетие.

В 1999 г. был предложен термин «зеленая аналитическая химия», и в том же году было обращено внимание на необходимость развития зеленой аналитической методологии. С тех пор резко возрос интерес к внедрению принципов «зеленой» химии в аналитическую химию. Этот интерес привел к развитию микроэкстракционных методов анализа, позволяющих радикально сократить использование опасных растворителей и реагентов, автоматизации и миниатюризации химического анализа, а также к внедрению в аналитическую практику экологически безопасных реагентов. Однако, до сих пор важным во-

просом остается характеристика экологичности аналитических процедур.

В докладе будут рассмотрены как основные принципы «зеленой» аналитической химии, так и существующие на сегодняшний день методы сравнения экологичности и экологические шкалы химического анализа. В качестве примера будет представлено сравнение оценки экологичности одинаковых аналитических процедур различными методами экологической оценки.

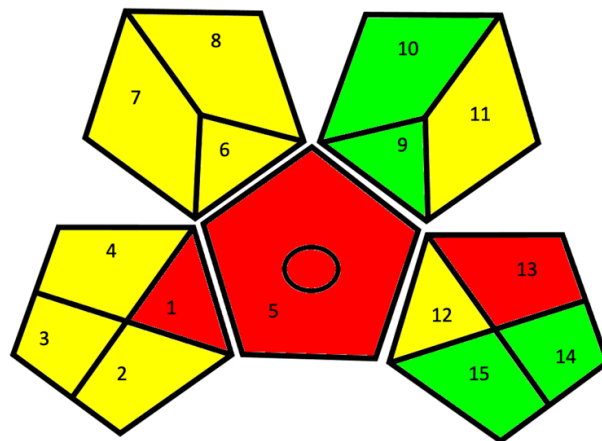


Рис. 1. Экологическая пиктограмма аналитической процедуры

В качестве примера (рис. 1) приведена пиктограмма экологичности аналитической процедуры определения фальсификаторов в пищевых продуктах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ номер МК-806.2022.1.3. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ ФТОРХИНОЛОНОВОГО РЯДА С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА

И. А. Абрамов, С. И. Гайнанова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Л. Р. Загитова

Уфимский университет науки и технологий

450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, para.abramov@mail.ru

Антибактериальные препараты стали неотъемлемой частью пищевой промышленности в современном мире. Но даже небольшие их количества в продуктах питания приводят к развитию аллергической чувствительности у людей, а также появлению новых резистентных патогенов [1]. Вследствие этого возрастает потребность в разработке новых чувствительных методов анализа. Одним из перспективных в этом направлении является вольтамперометрический анализ с использованием модифицированных селекторами сенсоров, характеризующихся не только экспрессностью, но и высокой чувствительностью (до 10^{-12} М) и селективностью. Важным достоинством вольтамперометрических сенсоров является возможность прямого определения аналитов в реальных объектах сложного состава без предварительного выделения.

Наше исследование направлено на разработку сенсора на основе функционализированного фуллерена C₆₀ для определения антибиотиков фторхинолонового ряда, в частности левофлоксацина. Главной особенностью фуллерена является высокая реакционная способность, вследствие которой возможно присоединять к нему различные заместители [2]. Исходя из структуры левофлоксацина (фенильный фрагмент, карбоксильная группа и оптически активный атом углерода) планируется структура радикалов, обеспечивающая необходимые взаимодействия, такие как стекинговые, электростатические, гидрофобные и другие. Также варьируется количество присоединенных заместителей к молекуле фуллерена. Таким образом, изменяя структуру и количество радикалов, планируется достичь

максимальной чувствительности и селективности сенсора.

Начальный этап исследования заключался в поиске оптимальных условий регистрации аналитического сигнала. Была изучена зависимость тока пика окисления левофлоксацина от pH буферного раствора: максимальное значение получено при pH 4,2 (раствор Бриттона-Робинсона). В качестве амплификатора аналитического сигнала выбран оксид графена в виде дисперсии в диметилформамиде (4 мг/мл), восстановление которого проводилось в фосфатном буферном растворе с pH 6,8 наложением постоянного потенциала $-0,8$ В в течение 130 с [3]. Также проведено определение оптимальной концентрации и количества наносимого фуллерена, растворенного в толуоле 0,25 мг/мл и 1,5 мкл, соответственно. Конечный сенсор представляет собой стеклоуглеродный электрод, с подложкой из восстановленного оксида графена и селектором на основе функционализированного фуллерена (СУЭ/в-ОГ/ФФ).

В настоящее время проанализированы первые образцы селекторов: фуллерен, моно- и полизамещенный (S)/(R)-2-хлоро-N-(1-фенилэтил) ацетамидом, а также монозамещенный N,N'-бис(1-фенилэтил) малонамидом (ФФ = (S)/(R)-ФФА, n(S)/n(R)-ФФА, (S)/(R)-ФФМ). Сравнение селекторов проводилось регистрацией аналитического сигнала $0,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора левофлоксацина в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии при описанных выше условиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сенсор с использованием (S)-ФФМ имеет наибольший аналитический сигнал.

На данный момент проводится исследование фуллерена, полизамещенного N,N'-бис(1-фенилэтил) малонамидом. Изучается влияние хирального центра селектора на определение левофлоксацина и других препаратов фторхинолонового ряда. Полученные результаты позволят

выявить лидера среди селекторов и апробировать его в анализе продуктов питания животного происхождения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>.

Список литературы

1. Evtugyn G.; Porfireva A.; Tsekenis G.; Oravczova V.; Hianik T. *Electrochemical Aptasensors for Antibiotics Detection: Recent Achievements and Applications for Monitoring Food Safety* // *Sensors*, 2022. – V. 22. – Article ID. – 3684.
2. Yuying J., Yutao W., Da C., Chao L., Rui G., Jingxiu B., Pingxiang L., Lei G., Tianyu W. *A novel regulable enantioselective platform based on porphyrin tubular cage assemblies with controllable handedness* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023. – V. 658. – Article ID. – 130627.
3. Zagitova L. R., Yarkaeva Y. A., Zagitov V. V., Nazzyrov M. I., Gainanova S. I., Maistrenko V. N. *Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor* // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022. – V. 922. – Article ID. – 116744.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Д. А. Алферова

Научный руководитель – д.т.н., заведующая кафедрой общей и физической химии О. В. Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет

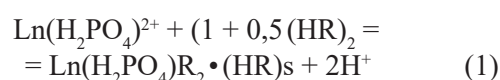
199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В. О., дом 2, AlferovaDasha@yandex.ru

Доля, занимаемая Россией на мировом рынке редкоземельного сырья, невелика, однако РФ входит в пятерку стран, обладающих их наибольшими запасами. В апатите содержится стратегический запас критически важных для отечественной промышленности РЗЭ, без которых невозможно представить высокотехнологичное производство. Апатитовый концентрат используется при производстве фосфорных минеральных удобрений. При выщелачивании минерала часть редкоземельных элементов переходит в растворы экстракционной фосфорной кислоты.

Среди существующих методов извлечения цветных металлов, экстракция позволяет работать в сильноокислых средах с малым содержанием целевого компонента. В качестве экстрагента выбрана ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), так как она образует с РЗЭ устойчивые комплексы в широком диапазоне рН.

В фосфорнокислых растворах, концентрацией 4,5 моль/л, ионы РЗЭ присутствуют преимущественно в виде дигидрофосфат ионов. Взаимодействие РЗЭ с раствором экстрагента в инертном разбавителе протекает по катионооб-

менному и донорно-акцепторному механизмам и может быть описано уравнением (1):



где s – количество сольватирующих молекул кислоты, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$ – комплексные ионы РЗЭ (3+).

Прочность образуемых с экстрагентом комплексов различна для каждого из ряда лантаноидов и пропорциональна его радиусу (рисунок 1). Методом сдвига равновесия по угловому коэффициенту зависимости логарифма коэффициента распределения от мольной доли Д2ЭГФК определены сольватные числа для ряда металлов (рисунок 2). Возрастание сольватных от легких РЗЭ к тяжелым коррелирует с увеличением коэффициентов распределения и ростом констант экстракционного равновесия. Полученные коэффициенты распределения демонстрируют принципиальную возможность разделения металлов как между групп, так и внутри их.

Природный апатит помимо РЗЭ содержит иные металлы, из которых ионы железа (3+) и

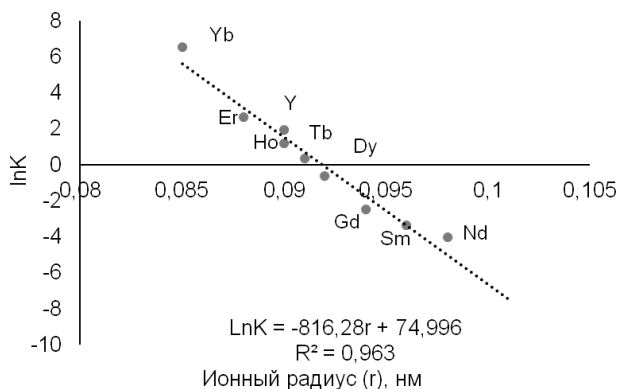


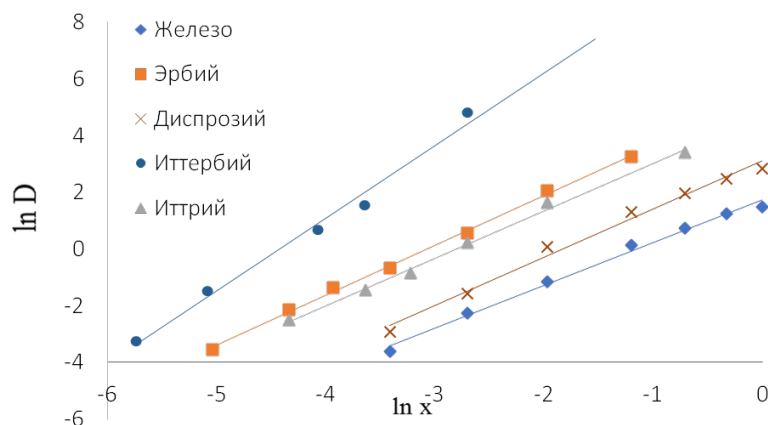
Рис. 1. Зависимость константы экстракции от ионного радиуса РЗЭ

титанила (2+) переходят в экстракт аналогично ионам РЗЭ. Из-за того, что содержание железа и титана в ЭФК в десятки раз превышает содержание РЗЭ, емкость экстрагента по целевым компонентам значительно снижается. Таким обра-

зом, необходимо разработать и внедрить стадию очистки полученного смешанного экстракта.

Проанализировано влияние различных параметров на степень извлечения ионов железа (3+) и титанила (2+) с целью определения оптимальных параметров очистки. Рассчитана величина энергии активации процесса реэкстракции, которое составило $28 \pm 1,4$ кДж/моль для титанил-иона и 50 ± 2 кДж/моль для ионов железа. На основании полученных значений установлено, что лимитирующей стадией процесса реэкстракции обоих ионов является диффузия.

Для увеличения степени очистки экстракта РЗЭ от примесных компонентов предложено проводить процесс извлечения железа и титана после каждого цикла экстракции. Таким образом, степень очистки экстракта достигается равной 99,9 %, что позволит получать конечные продукты РЗЭ наиболее высокой чистоты.



Dy	Y	Er	Yb
3	3	4	5

Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициентов распределения от концентрации экстрагента

РАСКРЫТИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПЛЕНОК PEDOT:PSS: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Р. В. Апраксин

ФГБУН Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, apraksinrv@mail.ioffe.ru

Поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) является одним из наиболее широко и активно используемых проводящих полимеров. Этому способствует высокая термическая и химическая стабильность, прозрачность в видимом диапазоне, достаточно высокая проводимость и легкости получения полимерных пленок PEDOT:PSS из водных дисперсий [1]. Одной из ключевых особенностей PEDOT:PSS является возможность

значительного изменения свойств полимерных пленок под влиянием различных факторов, таких как термическая обработка или обработка светом. Наиболее же эффективным и хорошо изученным подходом является обработка различными соединениями, например органическими растворителями, растворами солей или кислот. Методы обработки можно разделить на две основные группы. В первом случае к водной дисперсии делается добавка некоторого соединения,

после чего дисперсия наносится на подложку, а растворитель испаряется. Во втором случае уже осажденная полимерная пленка обрабатывается раствором некоторого соединения. Эти подходы можно назвать пре- и пост-обработкой соответственно. Было показано, что за счет варьирования природы и количества добавок можно обеспечить управление электростатическими взаимодействиями между полимерными цепями (эффект экранирования заряда), что может приводить к фазовому разделению PEDOT и PSS, конформационным изменениям и изменению степени кристалличности образующихся полимерных пленок. В конечном итоге это позволяет варьировать морфологию, структуру, проводимость и оптические свойства полимерных пленок PEDOT:PSS.

В настоящее время подавляющее число исследований было сосредоточено на методах улучшения электрической проводимости и термоэлектрических свойств пленок PEDOT:PSS [2]. Однако, в литературе практически отсутствуют работы, в которых бы исследовалось влияние различных способов обработки на ионный транспорт и электрохимические свойства пленок PEDOT:PSS, особенно в неводных электролитах. В то же время PEDOT:PSS все чаще предлагается исследователями для улучшения свойств электродных материалов химических источников тока, таких как суперконденсаторы и металл-ионные аккумуляторы, где традиционно используются органические электролиты [3, 4]. Таким образом, изменение свойств полимерного компонента может помочь прояснить их роль и

способствовать модификации характеристик конечных устройств.

Ранее нами было показано, что добавка перхлората лития в дисперсию позволяет значительно увеличить емкость пленок PEDOT:PSS в пропиленкарбонате [5]. В данной же работе проводилось систематическое сравнение влияния пре- и постобработки на электрохимические свойства пленок PEDOT:PSS в ацетонитриле, одном из основных растворителей для неводных суперконденсаторов. Для обработки были выбраны органические растворители, соли и кислоты, которые ранее демонстрировали заметный эффект при добавлении их в дисперсию. В работе было обнаружено заметное изменение емкости и кинетики редокс переходов в пленках после их обработке. Кроме того, были зафиксированы изменения, как ионного транспорта, что было показано методом спектроскопии электрохимического импеданса, так и электронного транспорта, что демонстрируется *operando* измерениями проводимости. Изменение концентрации носителей заряда в ходе перезарядки полимера дополнительно было показано методом *in situ* спектроскопии поглощения в видимой и УФ области.

Полученные закономерности могут быть полезны для дальнейших исследований и разработок материалов на основе PEDOT:PSS, в том числе для модификации электродных материалов химических источников тока.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00113.

Список литературы

1. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R. // *Adv. Mater.*, 2000. – V. 12. – P. 481–494.
2. Shi H., Liu C., Jiang Q., Xu J. // *Adv. Electron. Mater.*, 2015. – V. 1. – P. 1–16.
3. Sun K., Zhang S., Li P., Xia Y., Zhang X., Du D., Isikgor F. H., Ouyang J. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015. – V. 26. – P. 4438–4462.
4. Nguyen V. A., Kuss C. // *J. Electrochem. Soc.*, 2020. – V. 167. – P. 065501.
5. Apraksin R. V., Volkov A. I., Eliseeva S. N., Kondratiev V. V. // *J. Solid State Electrochem.*, 2017. – V. 21. – P. 3487–3494.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-НАФТОХИНОНА

Н. В. Асеева, М. В. Липских

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, г. Томск, проспект Ленина 43а, natali.shkuratova@mail.ru

1,4-Нафтохинон или пара-нафтохинон является природным органическим соединением, которое получают из нафталина путем окисления двух атомов бензольного кольца, стоящих в α -положении нафталинового ядра. При этом 1,4-хиноидное ядро будет аннелировано с ароматическим (бензольным) кольцом. Наличие системы двойных связей, сопряженных с карбонильными группами в хинонном кольце, обуславливает возможность восстановления, окисления и присоединения O-, N- и S-нуклеофилов к кольцу [1, 2]. Именно высокая реакционная способность и разработанные на должном уровне методы различных химических модификаций 1,4-нафтохинонов способствуют привлечению внимания для углубленного изучения влияния заместителей на хинонное кольцо.

В связи с этим не что иное, как изучение спектральных свойств соединений и электронных эффектов, индуцированных заместителями хинонового ядра, которые могут вызывать заметные сдвиги в волновых потенциалах может облегчить понимание механизмов действия веществ и как следствие поможет в разработке новых веществ с разнообразной биологической активностью.

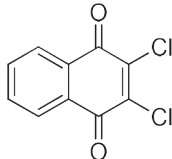
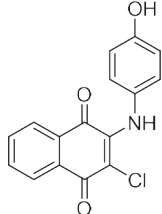
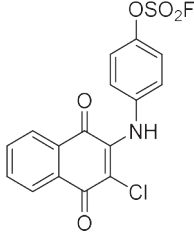
В данной работе были исследованы спектральные свойства некоторых производных 1,4-нафтохинона, а именно 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (NQ) и синтезированных на его основе соединений, предположительно обладающих цитотоксической активностью, 2-хлор-3-((4-гидроксифенил) амино)-1,4-нафтохинона (NQ1) и 4-((3-хлор-1,4-нафтохинон-2-ил) амино) фенилсульфотридата (NQS).

Для приготовления растворов анализируемых веществ в качестве растворителя был выбран диметилформамид (ДМФА). В качестве фонового раствора использовали раствор перхлората натрия (NaClO_4) в 96 % этиловом спирте. Затем для определения спектральных свойств анализируемых соединений записывали спектры поглощения веществ в диапазоне длин волн 200–800 нм и регистрировали длину волны максимума поглощения.

Анализируемые вещества имеют похожие спектры поглощения в области длин волн 200–800 нм. Однако стоит заметить, что для соединений NQ1 и NQS характерно наличие еще одной полосы поглощения в диапазоне длин волн 450–500 нм, характерной для amino замещенных хинонов. Длина волны максимума поглощения данной полосы может сдвигаться в зависимости от наличия донорных или акцепторных заместителей в бензольном кольце.

В таблице 1 представлены вещества и длина волны, при которой наблюдается максимум поглощения вещества.

Таблица 1. Значения длины волны максимумов поглощения

Вещество	Структурная формула	λ , нм		
NQ		274	350	–
NQ1		279	345	489
NQS		274	348	465

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Nematollahi A., Aminimoghadamfarouj N., Wiart C. // *Journal of Asian natural products research. Reviews on 1, 4-naphthoquinones from Diospyros L.*, 2012. – V. 14. – № 1. – P. 80–88.
2. Meyer G. W., Bahamon Naranjo M. A., Widhalm J. R. // *Journal of Experimental Botany. Convergent evolution of plant specialized 1, 4-naphthoquinones: metabolism, trafficking, and resistance to their allelopathic effects*, 2021. – V. 72. – № 2. – P. 167–176.

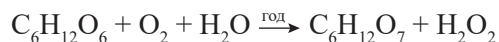
ПРИМЕНЕНИЕ ПММ И ПММ-Au⁰ ДЛЯ ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНО- СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

О. А. Баженова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, BAZHENOVA2108@mail.ru*

Определение содержания глюкозы является одним из самых востребованных видов анализа. Нами предложена твердофазно-спектрофотометрическая методика определения содержания глюкозы, на основе реакции окисления глюкозы с образованием глюконовой кислоты и пероксида водорода при каталитическом действии фермента глюкозооксидазы.



Для определения выделившегося пероксида водорода нами предложено использовать его реакцию взаимодействия с иодидами в растворе с образованием иода



и его последующей твердофазной экстракцией в ПММ или в ПММ-Au⁰ (рис. 1).

Полиметакрилатная матрица представляет собой оптически прозрачные тонкие пластины толщиной, полученные радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров с добавлением полиэтиленгликоля для улучшения экстракционных характеристик.

Пластины ПММ после экстракции иода окрашивались в желтый цвет, интенсивность которого зависела от концентрации глюкозы в анализируемом растворе. Спектры поглощения ПММ после экстракции иода имеют максимум поглощения при 365 нм, соответствующие три-йодид иону.

Для использования ПММ-Au⁰ в иодометрическом твердофазно-спектрофотометрическом определении глюкозы провели иммобилизацию НЧ золота в ПММ (рис. 2). Для этого чистые матрицы погрузили в водный раствор H[AuCl₄] и поставили перемешиваться в ротатор на 1-5 минут. По истечении времени вынули пластины из раствора и просушили между листами фильтровальной бумаги. Далее проводили восстановление ПММ-Au⁺ до ПММ-Au⁰ раствором NaBH₄, для этого опускали пластины в раствор и ставили перемешиваться на 5 минут. Потом извлекали пластины из раствора и просушили между листами фильтровальной бумаги. На спектре поглощения НЧ золота в ПММ наблюдали полосу поглощения с максимумом на 535 нм [1].

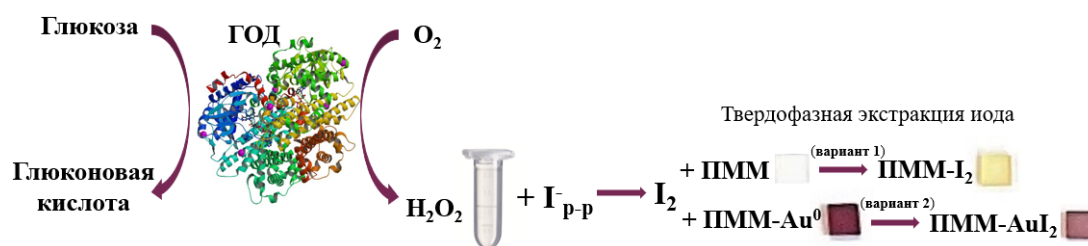
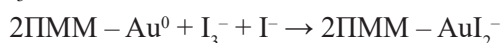


Рис. 1. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение глюкозы с применением ПММ и ПММ-Au⁰



Рис. 2. Иммунизация наночастиц золота в ПММ (ПММ- Au^0)

Интенсивность красно-фиолетовой окраски пластин ПММ- Au^0 после экстракции иода уменьшалась в зависимости от концентрации глюкозы в анализируемом растворе за счет окисления иммобилизованных НЧ золота триодидом I_3^- :



Список литературы

1. Zhang X.; Sucre-Rosales E.; Byram A.; Hernandez F. E.; Chen G. // *Ultrasensitive Visual Detection of Glucose in Urine Based on the Io-*

Наблюдаемое уменьшение интенсивности окраски сопровождается уменьшением полосы поглощения, соответствующее НЧ золота при длине волны 535 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00590).

dide-Promoted Etching of Gold Bipyramids. // ACS Appl. Mater., 2020. – № 12. – P. 49502–49509.

ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ДОЛОМИТОВОЙ МУКОЙ

Д. С. Бельгибаева, Г. А. Лепесбаева, Ш. С. Амерханова, Р. М. Шляпов

Евразийский Национальный Университет имени Л. Н. Гумилева
Казахстан, Астана, gulden.lepesbayeva@mail.ru

На сегодняшний день одним из основных и наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды является нефтяная отрасль промышленности. Очистка нефтепродуктов с поверхности водоёмов играет важную роль в защите экологической ситуации [1].

В основе существующих технологических систем очистки нефтезагрязнённых сточных вод лежат механические, биохимические, физико-химические и электрохимические группы методов [2].

В настоящее время из осадочных карбонатных горных пород в качестве природных сорбентов востребована доломитовая мука – минеральное удобрение для обогащения грунта, обладающая особыми адсорбционными свойствами [3]. Использование минеральной породы в качестве сорбента обусловлено высокой сорбционной ёмкостью, сравнительно низкой стоимостью и доступностью [4].

Целью представленной работы являлось рассмотрение оптимальных условий сорбционной очистки модельных растворов воды от нефти месторождения Кумсай, Актюбинской области (Казахстан) с использованием в качестве

сорбента доломита на основе известняковой муки раскислителя почвы.

Количественное определение остаточной концентрации органических веществ (ХПК) проведено по стандартной методике, путем обратного титрования избытка бихромата калия в кислой среде после нагревания до 90 °С, солью Мора.

Оценка сорбционной очистки произведена в условиях статической активности сорбента при соотношении сорбент : жидкость (1 : 20) в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН), исходный pH среды составил 6,86. Используемая концентрация $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (Molecular Weight: 288,4; CAS Number: 151-21-3) равна 0,2 %.

Важным фактором с технической и экономической позиций является время сорбции. Определено влияние времени на сорбционную ёмкость доломита по отношению к нефтепродуктам. Оптимальное время сорбции растворённых нефтепродуктов составляет 30 минут (рис. 1), согласно которому возможна максимальная доочистка воды.

Согласно гигиеническим требованиям к составу и свойствам воды водных объектов в

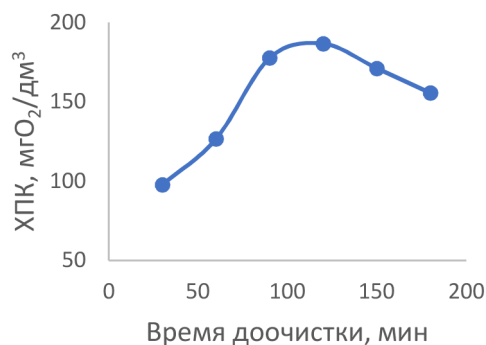


Рис. 1. Определение содержания ХПК после доочистки доломитовым сорбентом

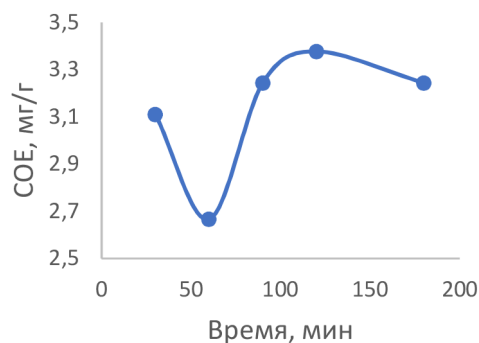


Рис. 2. Изменение СОЕ от времени с доломитовым сорбентом в присутствии ДДС при t (40 °С)

пунктах хозяйственно-питьевого водопользования предельно допустимая концентрация (ПДК) ХПК составляет 30 мгО₂/дм³ [5]. По результатам анализа доломитовый сорбент удовлетворительно сорбирует нефтепродукты, тем самым позволяя приблизить концентрационное содержание к предельно допустимым нормам.

В ходе работы выяснено влияние температуры на процесс доочистки модельных растворов от ХПК. При этом установлено, что статическая обменная ёмкость (СОЕ) доломитового сорбента с повышением температуры до 40 °С понижает-

ся, вследствие гидролиза приповерхностных карбоновых групп доломита.

В статическом режиме исследован доломитовый сорбент для адсорбционной очистки модельных растворов при исходной концентрации содержания нефти и нефтепродуктов 7,8 мг/г, СОЕ, которого составила 4,26 мг/г. Установленные эффективные параметры (температура, время, концентрация) сорбционной очистки позволяют провести кинетическую оценку физико-химических процессов системы доломит-де-тергент-нефть.

Список литературы

1. Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б. // Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология, 2018. – № 18. – Выпуск 3. – С. 285–297.
2. Aljuboury D. A. D. A., Palaniandy P., Abdul Aziz H. B., Feroz S. // Global NEST Journal, 2017. – № 3. – Vol. 19. – P. 439–452.
3. Николаева М. А., Пименов А. А., Быков Д. Е., Васильев А. В. // Известия Самарского науч. центра Российской Академии Наук, 2014. – Т. 16. – № 1 (7). – 1880–1882.
4. Косарев А. В., Стебенькова Н. А., Стебеньков А. М. // На стыке наук. Физико-химическая серия, III Междунар. науч. Интернет-конф., 2015. – С. 140–142.
4. Salameh Y., AlLaghtah N., Ahmad M. N. M., Allen S. J., Walker G. M. // Chemical Engineering Journal, 2010. – Issue 2. – Vol. 160. – P. 440–446.
5. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2000021080>.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕТИНОЛА ПАЛЬМИТАТА И ТОКОФЕРОЛА АЦЕТАТА В ЛИПИДНЫХ МИКРОКАПСУЛАХ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Е. А. Беспалова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорошко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lena.chursina.1996@mail.ru

Способность витаминов к окислению, приводит к их разрушению, тем самым снижая эффективность косметических средств. Для

решения этой проблемы была создана микрокапсулированная форма, брендом BioBubbles™, содержащая активные формы витаминов рети-

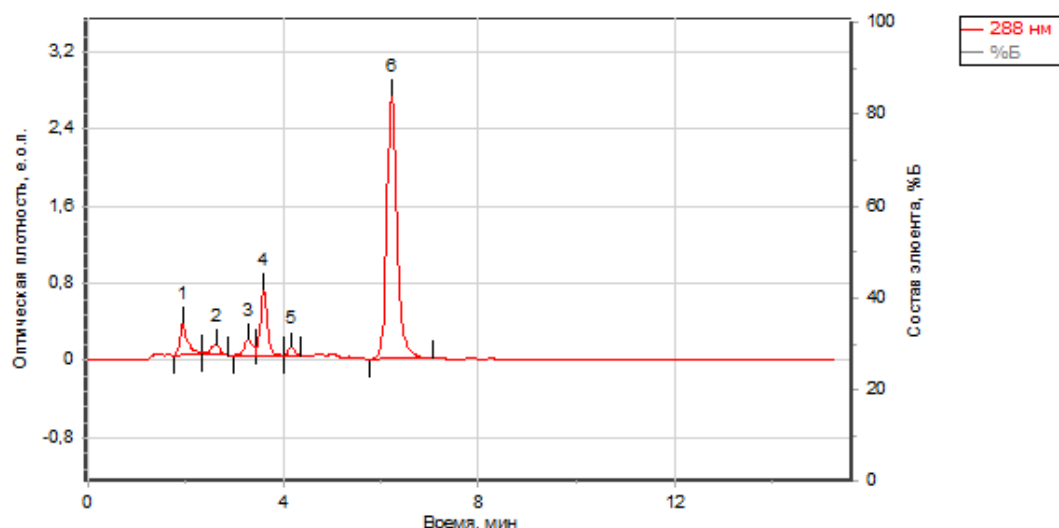


Рис. 1. Пик витамина А в микрокапсуле

нола пальмитата и токоферола ацетата. Микрокапсула имеет малорастворимую в воде восковую оболочку, что существенно затрудняет количественное определение и аналитический контроль витаминного комплекса.

В рамках данной работы проведен анализ совместного определения ретинола пальмитата и токоферола ацетата в липидных микрокапсулах методом ВЭЖХ. Подобраны условия хроматографирования и пробоподготовки: изократический режим элюирования, сорбент ProntoSIL 120-5 с привитой фазой C18, длина волны детектора 288 нм; Хроматографировали последовательно стандартный образец, образец чистого коммерческого вещества и испытуемый образец – раствор витаминного комплекса, полученный из микрокапсул. Для разделения фракции основного вещества микрокапсулы от восковой оболочки применили шоковое охлаждение после нагрева.

Изучено влияние состава подвижной фазы на время удерживания.

Классической подвижной фазой в обращенной – фазовой хроматографии являются водно-органические смеси, которые обеспечи-

вают необходимую эффективность разделения определяемых веществ [1, 2]. В связи с этим в работе была использована подвижная фаза состава: ацетонитрил – изопропиловый спирт – дихлорэтан в соотношении 55:40:5. Использование элюента предложенного состава позволило добиться разделения пиков в витаминном комплексе с разрешением $R_s = 2,3$ по мажорному компоненту – витамину А (Рис. 1).

Последовательное хроматографирование стандартных образцов, сырья и исследуемого объекта позволяет утверждать, что детектируемые пики на хроматограмме объекта анализа соответствуют витаминам А и Е. Что позволило количественно определить вещества и провести сравнение предложенного метода с фармакопейной методикой анализа.

Предложенный способ высвобождения вещества из малорастворимой оболочки позволяет извлекать витаминные комплексы с целью проведения аналитического контроля. Согласно расчетам, степень извлечения витамина А составила 91,32 %, витамина Е 91,69 % соответственно.

Работа поддержана Государственным Задаaniem РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Эрнандес Е. И. Новая косметология. Основы современной косметологии. Е. И. Эрнандес, А. А. Марголина. – М.: Косметика и медицина, 2012. – 600 с.
2. Nandy A., Lee E., Mandal A., Saremi R., Sharma S. Microencapsulation of retinyl palmitate by melt dispersion for cosmetic application // *J Microencapsul*, 2020. – Vol. 37 (3). – 205–219.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ И ЗРЕЛОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

С. М. Болотская, Н. Г. Таныкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

БУ ВО Ханты-Мансийского автономного округа Югры

«Сургутский государственный университет»

628412, Ханты-Мансийский автономный округ Югра, г. Сургут,

пр. Ленина, д. 1, bolotskaya@edu.surgu.ru

В связи с истощением традиционных запасов углеводородов (УВ) в России главным направлением нефтегазовой индустрии является освоение трудноизвлекаемых запасов, в том числе нетрадиционных коллекторов, например, баженовской свиты, расположенной на территории Западной Сибири. Для достоверной оценки перспектив нефтегазоносности и рентабельности разработки подобных месторождений требуется подробная минералого-геохимическая информация о коллекторе [1]. Наиболее часто используемым методом анализа осадочных пород является пиролиз по методике Рок-Эвал [2]. Данный метод предоставляет геохимическую характеристику нефтематеринских пород, которая включает в себя определение общего содержания органического углерода (ТОС), нефтегенерационного потенциала породы (S_2) и степень зрелости органического вещества (T_{\max}). В то же время метод имеет ряд недостатков таких, как длительная пробоподготовка, сложность интерпретации результатов и разрушение образца во время анализа. В то же время ИК-спектроскопия является перспективным методом структурно-группового анализа и минералогического состава нефтематеринских пород нетрадиционных коллекторов с возможностью оценки содержания органического вещества и его термической зрелости [3].

В работе были исследовали образцы глинисто-карбонатно-кремнистых пород баженовской свиты с глубины отбора ~2800 м до и после экстракции битумоидов методом ИК-Фурье-спектроскопии (на пропускание в таблетках бромида калия). Образцы смешивали с бромидом калия в соотношении 1 : 100 и навеску смеси ~200 мг прессовали при давлении 5 т с откачкой воздуха. ИК-спектр регистрировали в средней инфракрасной области 4000–400 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} .

Структурно-групповой анализ образцов пород показал наличие следующих полос поглощения [4]: 470 см^{-1} – деформационные коле-

бания связей Si–O кремнистых минералов; 777, 797 см^{-1} – валентные колебания SiO₂ кварца; в области 1100–1000 см^{-1} – валентные колебания связей Si–O–Si глинистых минералов; область 1400 см^{-1} – валентные колебания карбонат-иона CO₃²⁻ карбонатных минералов; органическое вещество характеризуют валентные колебания C–H связей алифатических фрагментов (AL) в области 3000–2800 см^{-1} и C=C связей ароматических фрагментов (AR) в области 1700–1600 см^{-1} .

Метод нормирования ИК-спектров позволяет оценить содержание органического вещества, а также некоторых минералов (глинистых, карбонатных и кремнистых) по интенсивностям соответствующих полос поглощения. Так, например, содержание алифатических фрагментов (AL) органического вещества находили как отношение интенсивности полосы поглощения при 2925 см^{-1} к сумме интенсивностей полос поглощения (2925, 1630, 1450, 1030, 797, 470 см^{-1}) всех компонентов. Содержание общего органического вещества (AL + AR) рассчитывали как сумму алифатических и ароматических фрагментов.

Результаты исследования хорошо коррелируют с данными пиролитического анализа ТОС и S_2 . Для пород до экстракции битумоидов содержание органического вещества (AL + AR) варьирует от 4,7 до 13,9 %, а ТОС – от 2,4 до 13,8 %, S_2 – от 3,5 до 56,0 мг УВ/г породы; для пород после экстракции битумоидов: AL + AR – от 4,7 до 14,0 %, а ТОС – от 2,1 до 12,4 %, S_2 – от 2,8 до 40,5 мг УВ/г породы.

Степень зрелости органического вещества (AL/AR) рассчитывали как отношение интенсивностей полос поглощения алифатических фрагментов (2925 см^{-1}) к ароматическим (1630 см^{-1}). Все исследованные породы содержат зрелое органическое вещество (главная зона нефтеобразования, T_{\max} от 440–450 °C), а по данным ИК-спектроскопии значение AL/AR варьирует от 1,3 до 3,0.

Исследования проведены при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансий-

ского автономного округа – Югры (приказ от 04.09.2020 г. № 10-П-1308).

Список литературы

1. Петрова Ю. Ю., Таныкова Н. Г. Спасенных М. Ю. и др. // Вестник газовой науки, 2022. – Т. 52. – № 2. – С. 109–116.
2. Козлова Е. В., Фадеева Н. П., Калмыков Г. А. и др. // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология, 2015. – № 5. – Р. 44–53.
3. Tanykova N. G., Petrova Y. Y., Kostina J. V. et al. // Geosciences (Switzerland), 2021. – № 7. – Р. 1–21.
4. Chen Y., Zou C., Mastalerz M. et al. // Int. J. Mol. Sci. MDPI AG, 2015. – V. 16. – № 12. – Р. 30223–30250.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ IN SITU ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ AL ЭЛЕКТРОДА

А. В. Бороздин, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. П. Ю. Шевелин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620066, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, alix_1998@bk.ru

Современные тенденции развития энергетики направлены на увеличение доли «зеленой» энергии в мировой энергосистеме. Для обеспечения стабильной передачи энергии, полученной посредством возобновляемых источников, необходимы системы хранения энергии высокой емкости с низкой стоимостью. Благодаря низкой стоимости и высокой теоретической объемной емкости отрицательного алюминиевого электрода, алюминий-ионный аккумулятор (АИА)

может соответствовать вышеперечисленным требованиям [1, 2]. В АИА широко используется хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) 1-этил-3-метилимидазолия ([EMIM]Cl). При заряде АИА на алюминиевом электроде происходит процесс осаждения алюминия предположительно, по уравнению (1) [3]. Однако исследований, подтверждающих протекание катодного процесса по уравнению 1, ранее не проводилось.

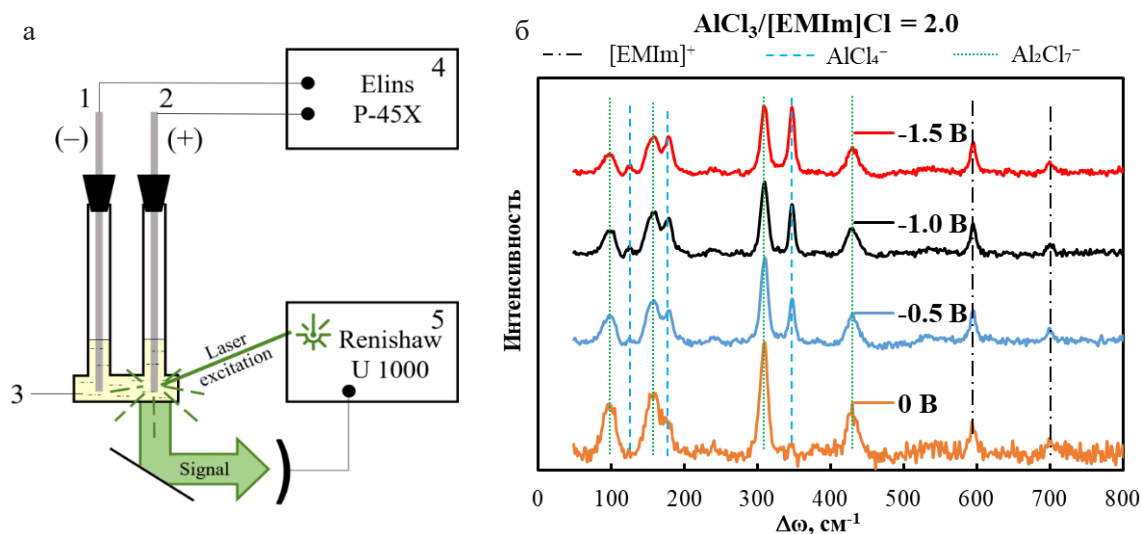
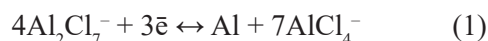


Рис. 1. а) Принципиальная схема эксперимента по определению изменения концентрации хлоралюминатных анионов в приэлектродном пространстве при катодной поляризации алюминиевого электрода: 1, 2 – алюминиевые электроды; 3 – ионная жидкость; 4 – потенциостат-гальваностат; 5 – Рамановский спектрометр. б) КР-спектры AlCl_3 -[EMIM]Cl при катодной поляризации

В литературе представлены данные по изучению состава исследуемой ИЖ методом КР-спектроскопии [4]. Увеличение мольной доли AlCl_3 приводит к заметным изменениям интенсивностей пиков, обусловленных присутствием хлоралюминатных анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- . Однако изменение концентрации ионов вблизи алюминиевого электрода при катодной поляризации не было изучено.

Целью данной работы является исследование катодной реакции на границе алюминиевого электрода с низкотемпературной ИЖ AlCl_3 [EMIM]Cl методом КР-спектроскопии *in situ*.

Исследования проводили на Рамановском спектрометре Renishaw U1000. При спектроскопических исследованиях использовали длину волны 514,5 нм и мощностью 20 мВт. Диаметр лазерного пятна составлял около 1 мкм. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1а. Кварцевая двухэлектродная ячейка была заполнена электролитом внутри перчаточного бокса MBraun UniLab с атмосферой аргона.

В качестве электролита была использована ИЖ с максимально возможным содержанием Al_2Cl_7^- при комнатной температуре. Оба электрода были выполнены в виде проволоки из высокочистого алюминия марки А5N. Разность потенциалов между электродами задавали с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-45X.

При увеличении катодной поляризации наблюдается рост интенсивности пиков, обусловленных присутствием AlCl_4^- , и уменьшение интенсивности пиков, обусловленных присутствием Al_2Cl_7^- (рисунок 1б). Изменение интенсивности пиков хлоралюминатных анионов особенно заметны для пиков на 350 см^{-1} (AlCl_4^-) и на 310 см^{-1} (Al_2Cl_7^-). Проведенные с помощью КР-спектроскопии исследования показывают накопление AlCl_4^- в области катодной поляризации. Полученные результаты подтверждают предложенную электрохимическую реакцию восстановления Al_2Cl_7^- , в соответствии с уравнением 1.

Список литературы

1. Yu Z., Tu J., Wang C., Jiao S. A. // *ChemistrySelect*, 2019. – 4. – 11. – 3018–3024.
2. Huang M.-C., Yang, C.-H., Chiang C.-C., Chiu S.-C., Chen Y.-F., Lin C.-Y., Wang L.-Y., Li Y.-L., Yang C.-C., Chang W.-S. // *Energies*, 2018. – 11. – 10. 2 2760.
3. Elterman V. A., Shevelin P. Yu., Yolshina L. A., Borozdin A. V. // *Electrochimica Acta*, 2021. – 389. – 138715.
4. Elterman V. A., Shevelin P. Yu., Yolshina L. A., Borozdin A. V. // *Journal of Molecular Liquids*, 2022. – 364. – 120061.

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА СРЕДНЕВИЛЮЙСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. Р. Бубнова^{1,2}, В. К. Иванов², И. К. Иванова², А. С. Портнягин², Л. П. Калачева²
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Л. П. Калачева²

ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
677000, г. Якутск, ул. Белинского, д 58;

ФГБУН ФИЦ «ЯНЦ СО РАН» Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН
677980, ул. Петровского, 2, bubnova03121999@gmail.com

Введение

При стандартных температуре и давлении из 1 м^3 природного гидрата (ПГ) можно получить около 170 м^3 газа, поэтому его считают одним из альтернативных источников энергии в будущем. Газогидратные технологии используются при транспортировке, хранении газа и

утилизации попутных нефтяных и парниковых газов. При этом гидратные хранилища можно создавать в подмерзлотных водоносных горизонтах, в которых естественные температуры и давления способствуют переходу газа в гидратное состояние. Пластовые воды этих горизонтов относятся к различным генетическим типам с разной степенью минерализации.

Теоретическая часть

Целью работы является изучение равновесных условий гидратообразования ПГ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) в растворах гидрокарбоната натрия, имитирующих пластовые воды гидрокарбонатно-натриевого типа. В подмерзлотных водоносных горизонтах Вилюйской синеклизы минерализация этих вод колеблется от 2 до 20 г/л в зависимости от глубины [1]. Исследование Р,Т-условий образования гидратов в этих растворах имеет важное значение, поскольку в связи с отсутствием достаточного количества экспериментальных данных не получены адекватные аналитические зависимости для прогнозирования равновесных условий гидратообразования различных газов в растворах гидрокарбоната натрия.

Методика эксперимента

Гидраты были получены в 0,25 и 2 % растворах NaHCO_3 из ПГ Средневилюйского ГКМ. Состав газа был исследован методом газо-адсорбционной хроматографии: CH_4 – 93,9; C_2H_6 – 4,44; C_3H_8 – 1,1; $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,087; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,108; CO_2 – 0,0559, N_2 – 0,33 % мол. Исследование фазовых превращений, происходящих при образовании и диссоциации гидратов ПГ, проводили методом дифференциально-термического анализа.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты равновесных условий гидратообразования в сравнении с расчетной равновесной кривой гидратообразования ПГ в воде по программе CSMHyd (1998 г.) приведены на рис. 1.

Список литературы

1. Зорькин Л. М. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР. Справочник. – М: Недра, 1989. – 382 с.

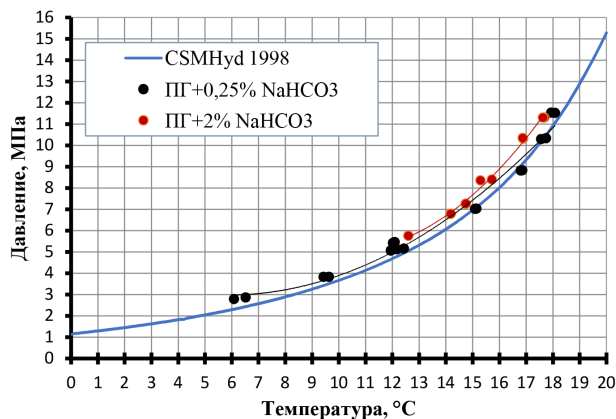


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования природного газа в растворах гидрокарбоната натрия в сравнении с расчетной кривой системы «природный газ – вода»

Установлено, что гидраты ПГ Средневилюйского ГКМ в растворах гидрокарбоната натрия по сравнению с водой образуются при более низких температурах или более высоких давлениях. Зависимости равновесного давления от температуры в 0,25 % и 2 % растворах представлены эмпирическими корреляциями (1) и (2), соответственно:

$$p = \exp\left(35,084 - \frac{9531,5}{T}\right), \quad (1)$$

$$p = \exp\left(42,091 - \frac{11537}{T}\right). \quad (2)$$

где температура выражена в К, а давление в МПа.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 122011100157-5 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН и гранта № 13.ЦКП.21.0016.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ЖИВОЙ ОРГАНИЗМ

Е. С. Бухарова^{1,2}, А. Р. Цыганкова^{1,2}, Е. Б. Логашенко³, Р. Х. Дженлода⁴

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Р. Цыганкова

¹ФГАОУ ВО НГУ

г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

²ФГБУН ИНХ СО РАН

г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3

³ФГБУН ИХБФМ СО РАН

г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 8

⁴ФГБУН ГЕОХИ РАН

г. Москва, ул. Косыгина, д. 19, стр. 1, e.bukharova@g.nsu.ru

Угольная пыль (УП), образующаяся при добыче угольного сырья, является сильнейшим загрязнителем воздуха, который приводит к высокому уровню заболеваемости людей [1]. Наиболее опасными являются мелкодисперсные частицы УП диаметром менее 10 мкм [2]. Это связано с их чрезмерной проницаемостью в органы дыхания, а также со значительными сорбционными свойствами и, как следствие, богатым химическим составом. В связи с этим, для понимания причин негативного влияния угольной пыли на организм необходима комплексная характеристика частиц, включающая изучение физических свойств (морфология и размер частиц), химический анализ (фазовый, элементный) и выявление закономерностей влияния этих факторов посредством проведения экспериментов *in vitro* и *in vivo*.

Объектами настоящего исследования являются образцы пыли из различных шахт и разрезов Кузнецкого угольного бассейна. В ходе работы были установлены гранулометрический, элементный и фазовый составы различных образцов. Для изучения влияния УП на живой организм проведены эксперименты *in vitro*.

Гранулометрический состав был определен с помощью ситового метода, для чего использовались сита диаметрами (мкм): 105; 75,0; 54,0; 38,5; 30,0. В результате анализа было выявлено,

что содержание частиц с размером <30 мкм не превышает 0,045 % мас. во всех образцах. Дополнительно методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и стоячей ультразвуковой волны в проточных колонках установлено, что все полученные фракции содержат частицы нанометровых размеров.

Для исследования химического состава частиц УП использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с дугой постоянного тока (АЭС ДПТ), рентгенофазовый анализ и СЭМ с энергодисперсионным анализатором. Методом АЭС ДПТ установлено, что в составе всех образцов УП присутствуют такие элементы, как Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn, Zr. Концентрации их варьируются в широком диапазоне: от $3,9 \times 10^{-5}$ до 27 % мас. Кристаллические фазы в УП – доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и кварц (SiO_2); часть образца рентгеноаморфна и состоит в основном из породообразующих элементов.

Для изучения влияния частиц на живой организм проведен эксперимент по поглощению УП макрофагоподобными клетками. С этой целью клетки инкубировали в среде с частицами УП, затем проводили их анализ методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой. В результате было обнаружено внутриклеточное накопление некоторых металлов. Детальные результаты будут изложены в докладе.

Список литературы

1. Мартынова Н. А., Кислицына В. В. Профессиональная заболеваемость шахтеров (обзор) // Здоровье. Медицинская экология. Наука, 2017. – № 5 (72).
2. Airway antioxidant responses to diesel exhaust exposure in healthy humans / A. F. Behndig, I. S. Mudway, J. L. Brown [et al.] // The European Respiratory Journal, 2006. – Vol. 27. – № 2. – P. 359–365.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВТОРИЧНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕНОПЛАСТАХ

Р. Р. Власов

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. А. Рябов

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5, vlasovruslan.hs@yandex.ru*

Полиуретан-полиизоциануратные (ПИР) пенопласты в настоящее время являются одним из основных промышленно значимых типов теплоизоляционных материалов, применяемых в таких областях, как строительство, производство бытового и промышленного холодильного оборудования, транспортировка сжиженного природного газа, трубная теплоизоляция и т. д. [1]. С химической точки зрения данные модифицированные макромолекулы преимущественно представляют собой сополимеры, состоящие из цепочек полиуретана, полиизоцианурата и полимочевины (к примеру, в случае химического вспенивания композиции водой). Однако, ввиду весьма низкой селективности используемых сегодня в промышленных масштабах катализаторов тримеризации изоцианата (процесса образования изоцианурата), состав подобных материалов также включает широкий набор иных соединений, относимых к продуктам вторичных реакций изоцианата [2].

Отметим, что в научной литературе вопрос присутствия подобных связей в реальных ПИР пенопластах освещен крайне слабо. Исследование подобных процессов производилось исключительно на модельных системах, в рамках которых практически полностью исключается влияние присутствующих в случае пен существенных стерических затруднений и замедления сегментальной подвижности, неизбежно возникающих в случае протекания процесса образования пенопласта. Что касается немодельных полиуретан-поли-изоциануратных пенопластов, существенное внимание исследователей уделено вопросу определения конверсии изоцианата в изоцианурат [3, 4], при этом в данных работах совершенно игнорировался вопрос протекания вторичных химических процессов, подробно изученных нами в ходе данного исследования.

В рамках настоящей работы на основе реальной промышленно-выпускаемой системы для получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, вспененной н-пентаном с минимальным допустимым содержанием воды, при помощи метода внутреннего стандарта были разработаны методики ИК-спектрометрического определения продуктов основных вторичных реакций – аллофанатных и карбодиимидных связей.

В качестве модельных соединений были использованы дифенилкарбодиимид и изопропил- α,γ -дифенил-аллофанат, синтезированные в рамках работы над настоящим исследованием. Структура полученных модельных соединений была подтверждена с помощью методов ИК-спектроскопии и элементного анализа. Навески синтезированных соединений, содержащих аллофанатные и карбодиимидные связи, вводились в виде растворов в четыреххлористом углероде в порошок жесткой полиуретановой пены с изоцианатным индексом 100, полученной при использовании композиции, аналогичной исследуемой, но не содержащей катализатора тримеризации изоцианата.

Таким образом, посредством анализа полученных спектральных данных был доказан расход существенного количества изоцианатных групп в процессе синтеза полиуретан-полиизоциануратных пенопластов на образование аллофанатных и карбодиимидных групп.

Ожидается, что присутствие данных продуктов в пеноматериалах может существенно влиять на физико-механические, теплофизические и иные характеристики конечного материала, а регулировка полноты протекания данных процессов, к примеру, за счет использования соответствующих наиболее селективных катализаторов, позволит существенно влиять на свойства промышленно-выпускаемых полиуретан-полиизоциануратных пен.

Список литературы

1. Kim S. H., Kim B. K., Lim H. // *Macromolecular Research*, 2008. – V. 16. – Issue 5. – P. 467–472.
2. Spirkova M., Kubin M., Dusek K. // *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 1990. – V. 27. – Issue 4. – P. 509–522.
3. Raffel B., Lovenich C. J. // *Journal of Cellular Plastics*, 2006. – V. 42. – Issue 1. – P. 17–47.
4. Lovenich C. J., Raffel B. // *Journal of Cellular Plastics*, 2006. – V. 24. – Issue 4. – P. 289–305.

АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. С. Гаджиева, В. М. Муратова, П. Р. Семенюк
Научный руководитель – д.т.н., профессор С. В. Нехорошев

Югорский Государственный Университет
628012, Ханты-Мансийский автономный округ Югра,
г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, ugrasu@ugrasu.ru

Трансформаторные масла являются важным материалом для современной электроэнергетики. В процессе эксплуатации высоковольтного маслонаполненного оборудования происходит изменение химического состава изоляционного масла, что ведет к ухудшению его электроизоляционных свойств и повышает вероятность выхода из строя дорогостоящего электрооборудования [1]. Для обеспечения необходимых электроизоляционных свойств к химическому составу изоляционных масел предъявляются строгие требования [2]. Таким образом, разработка новых физико-химических методов анализа трансформаторного масла является актуальной темой для исследования.

Для определения качества трансформаторных масел могут применяться различные физико-химические методы анализа [3]: тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматографии, а также ИК-спектроскопия. На сегодняшний день с помощью

метода ИК-спектроскопии предлагается определять только содержание ионола – обязательной антиокислительной присадки. В связи с этим, целью настоящей работы является расширение возможности метода ИК-спектроскопии в области оценки качества трансформаторного масла.

ИК-спектры объектов анализа регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (Simex) в жидкостной кювете с окнами из ZnSe, в режиме пропускания в спектральном диапазоне 4000–600 см⁻¹, с разрешением 4, числом сканирования 16 и с изменяемой длиной оптического пути от 0,015 до 0,555 мм. В качестве объектов анализа использовали модельные растворы трансформаторного масла с добавками ионола, стеариновой кислоты, бутилстеарата, индивидуальные органические кислоты и их сложные эфиры, образцы нового и эксплуатационного трансформаторного масла.

В результате экспериментов было установлено, что оптимальная толщина слоя пробы мас-

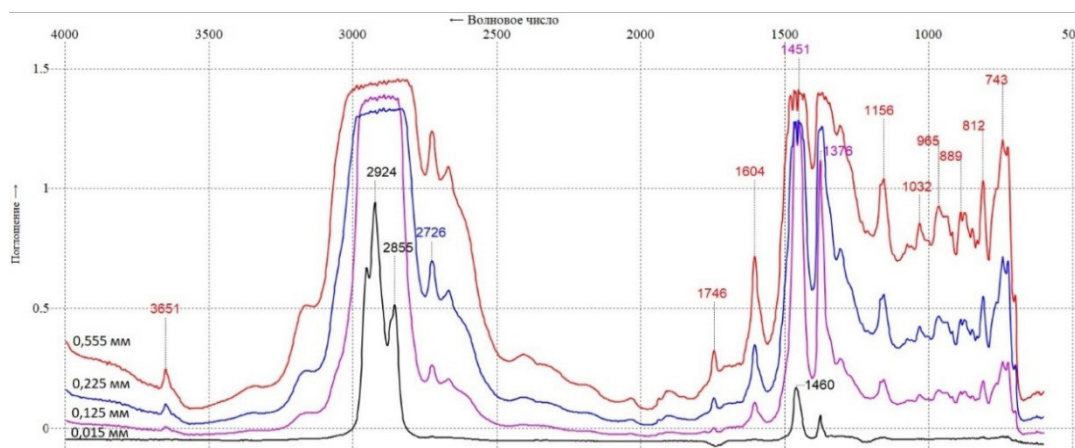


Рис. 1. ИК-спектры масла ТКп состаренного в присутствии кислорода и меди

ла для регистрации ИК-спектров поглощения слоя составляет 0,5 мм (рис. 1). Кроме этого, было установлено, что из карбонильных органических соединений в трансформаторном масле в наибольших концентрациях накапливаются сложные эфиры карбоновых кислот, у которых максимум полосы поглощения деформационных колебаний карбонильной группы находится в области $1740 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. У карбоновых кислот максимум полосы поглощения деформацион-

ных колебаний карбонильной группы находится в области $1710 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и на спектрах новых, эксплуатационных и состаренных масел отсутствует.

Таким образом, была разработана ИК-спектрометрическая методика одновременного определения ионола, карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот в ТМ в диапазоне концентраций 0,05–1,0 % (масс.) с погрешностью определения, не превышающей 7 %.

Список литературы

1. Коробейников С. М., Лютикова М. Н. // *Проблемы региональной энергетики*, 2018. – № 1 (36). – С. 96–105.
2. ГОСТ Р 54331-2011. *Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации* / ФГУП «ВНИЦСМВ». – М.: Стандартинформ, 2011. – С. 4.
3. ГОСТ ИЕС 60666-2014. *Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок: межгосударственный стандарт* / ФГУП «ВНИЦСМВ». – М.: Стандартинформ, 2014. – С. 1.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА ТРИТЕРПЕНОИД-ОКСИД ГРАФЕНА ДЛЯ ХИРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОПРАНОЛОЛА

С. И. Гайнанова, И. А. Абрамов

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Л. Р. Загитова

Уфимский университет науки и технологий

450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, svetlanaga07@gmail.com

Пропранолол является неселективным блокирующим агентом β -адренорецепторов. В результате клинических исследований доказано, что S-пропранолол является антагонистом β -адренорецепторов, за счет чего широко используется в лечении сердечно-сосудистых заболеваний, таких как: гипертония, стенокардия, инфаркт миокарда и сердечная аритмия, а R-пропранолол не является β -блокатором, но обладает мембраностабилизирующей активностью, схожей с активностью местных анестетиков, что проявляется в побочном действии препарата пропранолола. В связи с этим, разработка экспрессных, недорогих и относительно простых методик по определению и распознаванию энантиомеров пропранолола является актуальной задачей. В настоящее время широкое распространение для решения такой задачи получили энантиоселективные вольтаперометрические сенсоры (ЭВС). Существует большое количество

композитных материалов на основе углеродных и металлических наночастиц, оксида графена, модифицированных различными хиральными селекторами – полимерные материалы, полимеры с молекулярными отпечатками, полисахариды, комплексы включения, аминокислоты и их производные, белки и др. [1]. Прогресс в создании ЭВС, которые будут иметь требуемые операционные и аналитические характеристики тесно связан с использованием новых хиральных материалов в составе чувствительного слоя сенсора. С этой позиции интересным направлением является синтез гибридных материалов тритерпеноид-оксид графена, образующихся через углеводородный линкер с шестью метиленовыми звеньями с использованием бромидов бетулоновой кислоты. Такие материалы имеют высокую механическую прочность, устойчивы в агрессивных средах, доступны и относительно дешевы. Следует отметить, что использова-

ние оксида графена в составе чувствительного слоя в качестве углеродной матрицы приводит к улучшению электрохимических и аналитических характеристик сенсора, каталитическая активность оксида графена значительно зависит от режима восстановления и введения других компонентов в состав чувствительного слоя [2].

Предварительно изучали параметры регистрации аналитического сигнала в растворе 0,5 mM S-пропранолола (фон 0,1 N H₂SO₄) в режиме квадратно-волновой (КВВ) и дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ). В режиме ДИВ токи пика окисления S-пропранолола статистически выше, и достигают максимума при амплитуде 75 В и времени модуляции 25 мс. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на подборе рабочих условий регистрации аналитического сигнала.

Для изучения влияния состава чувствительного слоя на ток пика окисления пропранолола были зарегистрированы ДИВ на различных электродах. Установлено, что при модифицировании электрода бетулоновой кислотой (GCE/BetA) поверхность блокируется, перенос электронов затрудняется и наблюдается самый низкий аналитический сигнал (15,4±0,5 мА). При нанесе-

нии оксида графена на поверхность электрода (GCE/GO) наблюдается значительное увеличение тока пика за счет его электрокаталитических свойств (195±4 мА). С помощью послойного нанесения оксида графена и бетулоновой кислоты (GCE/GO+BetA) не удалось улучшить аналитический сигнал сенсора (32±1 мА). Однако, в случае ковалентно-функционализированного бетулоновой кислотой оксида графена (GO mod. BetA: 182±4 мА) ток пика увеличивается в 4,5 раза по сравнению с немодифицированным электродом (GCE: 40±1 мА). Таким образом использование в составе чувствительного слоя ковалентно-функционализированного оксида графена является перспективным подходом для улучшения электрохимических и аналитических характеристик сенсора. Коэффициент энантиоселективности (I_R/I_S) на конечном сенсоре достигает 1,3. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на подборе рабочих условия для увеличения энантиоселективности сенсора и последующего количественного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00169.

Список литературы

1. V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg, *Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials*, *J. Anal. Chem.* 7512 (75) (2020) 1514–1526, <https://doi.org/10.1134/S1061934820120102>.
2. Zagitova L. R., Yarkaeva Y. A., Zagitov V. V., Nazzyrov M. I., Gainanova S. I., Maistrenko V. N. *Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor // Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022. – V. 922. – Article ID. 116744. – P. 1–11.

ОСОБЕННОСТЬ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ РАЗНОСТИ $E_{\text{Red/Ox}}$ ЕГО ЭНАНТИОМЕРОВ

И. И. Галимов, И. В. Вакулин, Р. А. Зильберг
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. В. Вакулин

Уфимский университет науки и технологии
г. Уфа ул. Заки Валиди 32, Galimoff228@yandex.ru

Нами предложен теоретический метод оценки качества хирального модификатора, используемого для создания энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров [1–3]. Метод основан на вычислении разности окислительно-восстановительных потенциалов:

$$\Delta E_{\text{Red/Ox}}(R/S) = E_{\text{Red/Ox}}(R_{\text{Analit}} \cdot R_{\text{Mod}}) - E_{\text{Red/Ox}}(S_{\text{Analit}} \cdot R_{\text{Mod}})$$

с использованием полуэмпирических квантово-химических приближений обладающих достаточной точностью [4, 5].

Таблица 1. Разница $E_{\text{Red/Ox}}$ между комплексами энантиомеров (R)-аналит*(R)-модификатор и (S)-аналит*(R)-модификатор

Аналит	$\Delta E_{\text{Red/Ox}}(\text{R/S}), \text{эВ}$						
	Модификатор						
	Ala	Asp	Glu	Ile	Leu	Pro	Gln
Alprenolol	0,14	0,21	0,49	0,32	0,35	0,08	0,09
Clopidogrel	0,25	0,29	0,21	0,12	0,22	0,23	0,10
Cys	0,00	0,08	0,07	0,13	0,05	0,25	0,21
Glu	0,05	0,06	0,04	0,00	0,03	0,00	0,20
Нур	0,02	0,10	0,04	0,02	0,11	0,01	0,08
Ile	0,01	0,07	0,13	0,07	0,08	0,04	0,03
Leu	0,01	0,05	0,01	0,09	0,09	0,09	0,07
Levomecetin	0,05	0,09	0,07	0,30	0,22	0,25	0,13
Met	0,12	0,02	0,19	0,27	0,13	0,03	0,07
Naproxen	0,01	0,02	0,15	0,19	0,29	0,15	0,02
Ofloxacinum	0,32	0,12	0,10	0,24	0,04	0,21	0,04
Penicillamine	0,06	0,14	0,12	0,01	0,20	0,02	0,00
Propionalol	0,38	0,16	0,01	0,20	0,18	0,66	0,10
Trp	0,07	0,18	0,05	0,20	0,14	0,04	0,13
Тур	0,02	0,09	0,18	0,01	0,12	0,12	0,13
Ср. знач.	0,10	0,11	0,12	0,15	0,15	0,15	0,09

На примере R и S энантиомеров Alprenolol, Clopidogrel, Cys, Glu, Нур, Ile, Leu, Levomicetin, Met, Naproxen, Ofloxacinum, Penicillamin, Propionalol, Trp и Тур в приближении SM5.2/AM1 оценена разность потенциалов при взаимодействии с хиральными модификаторами Ala, Asp, Glu, Ile, Leu, Pro и Gln, взятыми в R конфигурации (табл. 1).

Представленные разности потенциалов заметно зависят от структуры модификатора, а также превышают ошибку экспериментальных измерений. Что будет использовано для построения корреляционного уравнения связывающего расчетную и экспериментальную разность потенциалов.

Список литературы

1. Майстренко В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBC.
2. Майстренко В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии, 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080–1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.
3. *Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II)* / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*, 2021. – Vol. 76. – № 12. – P. 1438–1448. – DOI 10.1134/S1061934821120145. – EDN FJIVJ.
4. *Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies* / I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // *Electrochimica Acta*, 2019. – Vol. 294. – P. 423–430. – DOI 10.1016/j.electacta.2018.09.126. – EDN GSRYRL.
5. Вакулин И. В. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 / И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // *Бутлеровские сообщения*, 2017. – Т. 52. – № 11. – С. 53–59. – EDN YSXHKN.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭПИКУТИКУЛЯРНЫХ ЛИПИДОВ КОЛОРАДСКОГО ЖУКА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА

М. Д. Ганина

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. С. В. Морозов

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9, ganina@nioch.nsc.ru

Колорадский жук (*Leptinotarsa decemlineata*) является опасным вредителем сельскохозяйственных культур. Одним из альтернативных способов контроля численности вредителей являются энтомопатогенные грибы, проникающие в организм насекомого через эпикутанулу [1], служащую первым защитным барьером на пути абиотических и биотических факторов. Для понимания фундаментальных механизмов взаимодействия насекомого с окружающей средой необходимо изучение химического состава эпикутанулы в процессе онтогенеза.

Целью данной работы является идентификация и количественное определение основных компонентов эпикутанулярного слоя личинок, куколок и имаго колорадского жука методом ГХ/МС.

Идентификацию метилразветвленных углеводородов проводили путем анализа рассчитанных и литературных индексов удерживания, характеристичных ионов в масс-спектрах, образующихся при распаде молекулы в точках разветвления углеводородной цепи, и проверки предполагаемых структур на биохимическую осуществимость [2]. Для анализа минорных и плохо разделенных пиков нами был разработан алгоритм выявления характеристических ионов на основе статистической обработки масс-спектров метилразветвленных и линейных алканов. За основу брался масс-спектр *n*-алкана такой же молекулярной массы, что и анализируемый метилразветвленный алкан. В области m/z 155–309 интенсивность ионов нормировалась к самому интенсивному иону в масс-спектре, а затем по ним строилась анаморфоза и рассчитывались параметры линейной регрессии. Для полученной линейной регрессии строился $\pm 3\sigma$ -интервал по стандартному отклонению аппроксимации, который использовался для анализа предполагаемых характеристических ионов метилразветвленных алканов: в случае, если интенсивность иона превышала верхний 3σ предел, ион считали характеристическим, в противном случае – нет.

Основными компонентами эпикутанулы трех онтогенетических стадий колорадского жука являлись предельные моно-, ди- и триметилразветвленные углеводороды состава C28–C40. В ряду личинки-куколки-имаго наблюдался сдвиг в более тяжелую область. Так, в диапазоне относительно легких масс C28–C31 содержание углеводородов уменьшается, составляя $76,4 \pm 2,8$ %, $68,4 \pm 4,4$ % и $43,8 \pm 1,3$ % для личинок, куколок и имаго соответственно. В средней области C32–C35 наоборот уровень алканов значительно увеличивается от $7,4 \pm 0,7$ % у личинок и $14,6 \pm 1,7$ % у куколок до $19,5 \pm 0,6$ % у имаго. В самой тяжелой области C36–C40 углеводороды были обнаружены только на стадии имаго. При этом суммарное количество эпикутанулярных углеводородов составило $85,7 \pm 3,5$ %, $83,0 \pm 6,0$ %, $72,9 \pm 2,1$ % у личинок, куколок и имаго соответственно. Во всех стадиях основной структурной группой были терминально разветвленные алканы с одной из метильных групп во 2 положении, праймером для синтеза которых является валин.

Были определены метрологические характеристики методики количественного определения метилразветвленных углеводородов. Был определен показатель повторяемости для 15 основных пиков экстракта эпикутанулярного слоя личинок; минимальное значение составило 1,8 %, максимальное – 15,3 %. Показатель внутрилабораторной прецизионности так же определяли по основным пикам экстракта личинок; минимальное значение составило 5,5 %, максимальное – 30,3 %. Предел обнаружения, определенный последовательным разбавлением по стандартным растворам *n*-октакозана, составил 0,0001 мг/мл при соотношении сигнал:шум = 3:1. Линейный диапазон методики, определенный по стандартным растворам *n*-октакозана, составил 2 порядка от 0,15 до 0,001 мг/мл.

Смещение углеводородного профиля в тяжелую область на стадии имаго, по-видимому, связано с большим многообразием сред жизни взрослого жука (растение, почва, миграции) а

также с участием эпикутикулярных алканов в половых коммуникациях. Полученные данные важны для понимания механизмов адаптации насекомого к условиям окружающей среды, а

также для разработки подходов к контролю численности насекомых-вредителей.

Работа поддержана грантом РНФ 20-74-10043.

Список литературы

1. Keyhani N. O. // *Fungal Biology*, 2018. – V. 122. – № 6. – P. 420–429.
2. Nelson D. R., Adams T. S., Fatland C. L. // *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 2003. – V. 134. – № 3. – P. 447–466.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА

А. Д. Голикова, А. А. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, a.d.golikova@spbu.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) нашли многочисленное применение в различных отраслях химической промышленности, например, для замены токсичных и летучих органических растворителей как более экологичная и безопасная альтернатива [1]. Кроме того ГЭР являются перспективными носителями и растворителями лекарств и активных компонентов, что делает их более интересными для фармацевтической и косметической [2] индустрий. Глубокие эвтектические растворители применяются и в пищевой промышленности [3] и эту сферу применения можно расширить, если использовать ГЭР на основе хлорид холина. Холин известен как витамин В4, который отвечает за важные функции в организме человека [4]. Растущий интерес к глубоким эвтектическим растворителям требует надежных данных о подобных системах. В частности, исследование водородных связей играет важную роль в определении физико-химических свойств ГЭР.

В данной работе речь пойдет об исследовании водородных связей в системах, образованных глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина и различных доноров водородной связи (глицерин, глутаровая кислота, этиленгликоль, мочевины). Изучена динамическая вязкость и энергия активации. Для определения структуры в системе ГЭР за счет водородных связей необходимо значение величины энергии активации. Данное значение можно определить исходя их полулогарифмического масштаба температурных зависимостей вязкости.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3520.2022.1.3).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

Список литературы

1. Palmelund H. et al. Influence of water of crystallization on the ternary phase behavior of a drug and deep eutectic solvent // *Journal of Molecular Liquids*, 2020. – Vol. 315. – P. 113727.
2. Oktaviyanti N. D., Kartini, Mun'im A. Application and optimization of ultrasound-assisted deep eutectic solvent for the extraction of new skin-lightening cosmetic materials from *Ixora javanica* flower // *Heliyon*, 2019. – Vol. 5. – № 11. – P. e02950.
3. Jablonský M. et al. Extraction of value-added components from food industry based and agro-forest biowastes by deep eutectic solvents // *Journal of Biotechnology*, 2018. – Vol. 282. – P. 46–66.
4. Yates A. A., Schlicker S. A., Suitor C. W. Dietary Reference Intakes // *Journal of the American Dietetic Association*, 1998. – Vol. 98. – № 6. – P. 699–706.

ВЛИЯНИЕ СМЕСИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФЛОТАЦИЮ АПАТИТА

А. А. Горбачева

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой Общей и физической химии О. В. Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет

21-я линия В. О., д. 2, s215014@stud.spmi.ru

Фосфатная руда является невозобновляемым ресурсом, который играет жизненно важную роль в области производства фосфорной кислоты и фосфорсодержащих. Кроме того, фосфор также может быть использован в качестве кормовых добавок для животных, пищевых консервантов, косметики, фунгицидов, керамики и т. д. Апатит является типичным ценным минералом в фосфатной руде. В зависимости от содержания P_2O_5 фосфатную руду можно разделить на три категории: низкосортная руда (12–16 % P_2O_5), среднесортная руда (17–25 % P_2O_5) и высокосортная руда (26–35 % P_2O_5). При непрерывной эксплуатации и потреблении существует настоятельная необходимость сосредоточиться на использовании внутренних ресурсов низкосортной фосфатной руды, чтобы снизить риск нехватки сырья и гарантировать устойчивое производство фосфорсодержащих удобрений [1].

В настоящее время в литературе широко описаны традиционные методы обогащения апатита, такие как флотация, разделение тяжелой среды, прокаливание, выщелачивание или их комбинированная технологическая схема. Пенная флотация, как процесс физико-химического разделения, является одной из широко используемых технологий при обогащении фосфатной породы. До настоящего времени не менее 50 % товарных запасов фосфатной руды во всем мире обогащается флотацией.

Большую роль на эффективность процесса флотации оказывают флотореагенты (собиратели, пенообразователи, регуляторы, депрессоры), их состав и выраженная селективность к минералу. На протяжении нескольких десятилетий процесс пенной флотации несulfидных руд, к которым относится и апатит, проводят с жирными кислотами, в качестве собирателя. За время кондиционирования пульпы жирнокислотным собирателем выявлены существенные недостатки: низкая степень селективности, значительное

снижение активности при флотации в щелочной среде, склонность к образованию малорастворимых солей с ионами жесткости [2]. Высокую избирательность по отношению к минералу показывает импортный реагент Phospholan PE65, который представляет собой смесь оксиэтилированных эфиров фосфорной кислоты.

В представленной работе были проведены исследования на установление синергетического эффекта флотации апатита путем добавления к жирнокислотному собирателю – олеату натрия (OINa) эфиров фосфорной кислоты отечественного PL-6 и импортного производства PE-65. В ходе выполнения эксперимента была проведена прямая флотация апатита из апатит-нефелиновой руды Хибинских месторождений (содержание $P_2O_5 = 12,46$ %) с применением собирательных смесей в различном соотношении. Обнаружен синергетический эффект при совместном действии собирателей PE-65 с OINa и PL-6 с OINa, заключающийся в значительном повышении степени извлечения с незначительным ухудшением качества концентрата.

Для определения критических концентраций мицеллообразования были проведены измерения поверхностного натяжения как индивидуальных веществ, так и смесей, с диапазоном концентрации 3–480 мг/дм³. Были определены величины сорбции на поверхности раздела фаз, площади полярных функциональных групп.

С помощью методов ИК-спектроскопии и измерения поверхностного натяжения было предложено объяснение наблюдаемого синергизма. Синергизм возникает за счет образования молекулярных ансамблей смешанного состава, активных на границе раздела «жидкость-газ». Высокая активность молекул на данной границе обеспечивает эффективное удаление прослойки жидкости, что приводит к увеличению площади контакта пузырька газа с поверхностью руды, и, как следствие, повышению степени извлечения.

Список литературы

1. Ding, Z., Li J., Bi Y., Yu P., Dai H., Wen S., Bai S. // *Minerals Engineering*, 2021. – 170. – 107070. – 1–7 p.
2. Danov K. D., Kralchevsky P. A., Ananthapadmanabhan K. P., Lips A. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. – 300. – 809–813 p.
3. Huang Z., Legendre D., Guiraud P. // *Chemical Engineering Science*, 2011. – 66 (5). – 982–997 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ 4-НИТРОТИОФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЬНОЙ ДЛЯ ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

А. Горбунова, О. В. Семёнов

Научные руководители – д.х.н., профессор ИШХБМТ П. С. Постников; к.х.н., н.с. О. А. Гусельникова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, aag84@tpu.ru

Исследование механизмов плазмонного катализа являются крайне актуальными в виду широкого спектра применений в различных превращениях [1]. На сегодняшний день, для

механистических исследований используют кинетику модельной реакции сочетания п-амино/п-нитротииофенола (РАТР/РНТР) с образованием димера – 4, 4'-димеркаптоазобензола

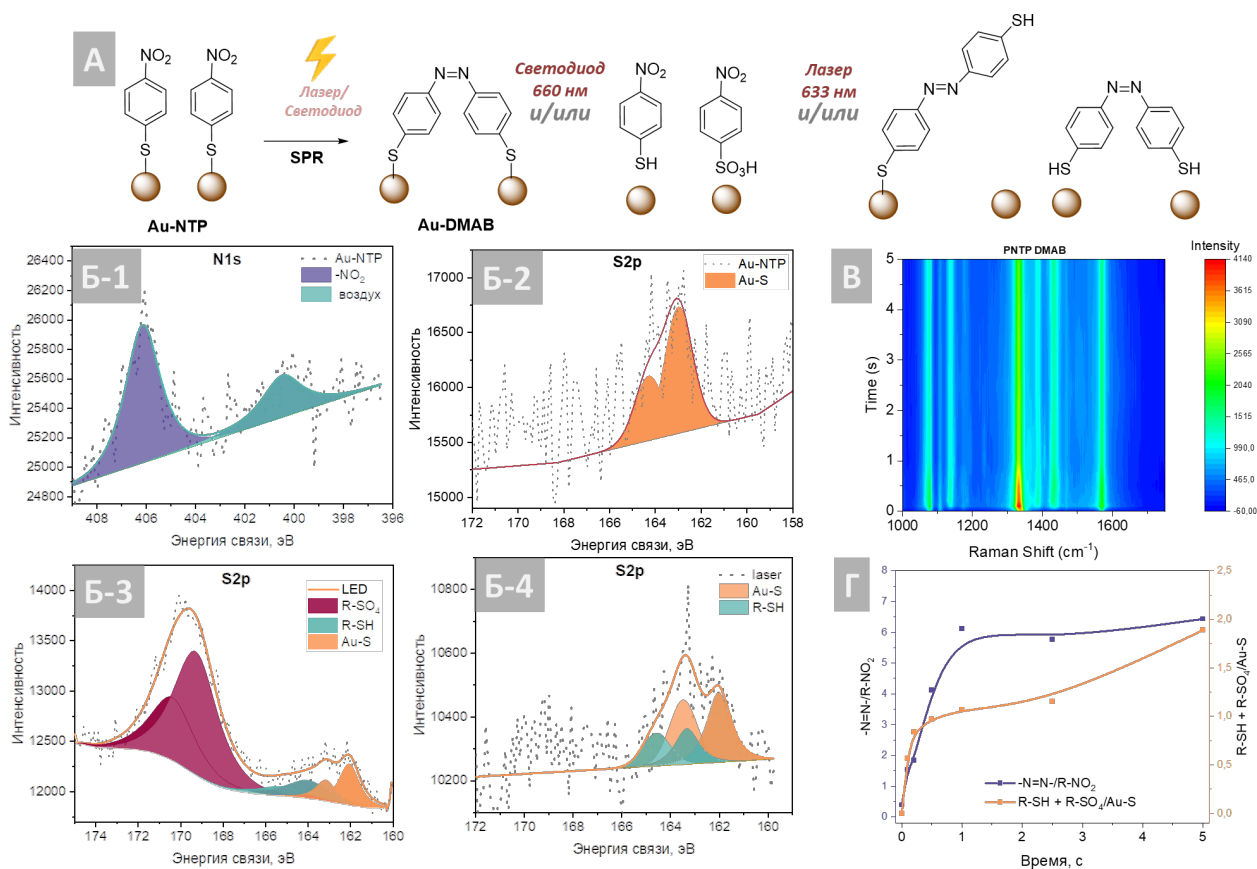


Рис. 1. А) Модельная реакция азосочетания на НЧ золота Б) РФЭС спектры высокого разрешения для: 1) Au-NTP в области N1s; 2) Au-NTP в области S2p; 3) Au-NTP после светодиода в области S2p; 4) Au-NTP после лазера в области S2p; В) результаты спектроскопии КР поверхности наночастиц после воздействия лазером; Г) Кинетика образования целевых и побочных продуктов реакции согласно РФЭС

(DMAV) (Рисунок 1А) [2]. Несмотря на широкое использование данной реакции, до сих пор вопрос о химической и термической стабильности п-амино/п-нитротиофенолов хемосорбированных на поверхности металлов в ходе плазмонного превращения остается открытым.

В данной работе исследовалось состояние поверхности золотых НЧ, покрытых монослоем 4-нитротиофенола, в процессе протекания реакции азосочетания при освещении светом с длиной волны, соответствующей плазмонному резонансу (~650 нм). Образование продукта реакции DMAV подтверждали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Изменение химического состояния на поверхности исследовали методом РФЭС. Следует отметить, что согласно спектру КР реакция азосочетания не протекала с использованием светодиода при мощности 0,1 мВт, в отличие от лазера. Однако при освещении на спектрах РФЭС наблюдается изменение химического состояния серы на

поверхности, в частности появление сигналов R-SH и R-SO₄ в области 164 эВ и 168 эВ соответственно, что подтверждает протекание десорбции тиолов с их последующим окислением (Рисунок 1Б-3).

При использовании более мощного лазера (10 мВт) параметры освещения были оптимизированы для полного протекания на 5 минут по данным КР (1390, 1430 см⁻¹, Рисунок 1В) и РФЭС (–N=N– сигнал в области 399 эВ).

Помимо появления целевого продукта также наблюдались побочные продукты десорбции (164 эВ) и окисления (168 эВ) (Рисунок 1Г). Фиксация нескольких параллельных процессов, проходящих на поверхности золота ставит под сомнение применимость кинетических зависимостей нулевого и первого порядка. Данные неточности могут вносить критические поправки в полученные ранее закономерности и ставят под сомнение универсальность превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-00117.

Список литературы

1. Quan J. и др. Surface catalytic reaction driven by plasmonic waveguide // *Appl. Mater. Today*, 2018. – V. 11. – P. 50–56.
2. Koopman W. et al. The Role of Structural Flexibility in Plasmon-Driven Coupling Reactions: Kinetic Limitations in the Dimerization of Nitro-Benzenes // *Adv. Mater. Interfaces*, 2021. – Vol. 8. – № 22. – P. 2101344.

ВЫСОКОЭФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МОНОСАХАРИДОВ, МЕЧЕННЫХ ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Горобец¹, З. В. Зыкова¹, А. И. Петраков^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н. С. В. Кривошеков

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 18, lab.cni@ssmu.ru

²Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д.30, tpu@tpu.ru

Актуальность. Полисахариды, как лекарственные средства, представляют большой интерес для медицины. Функциональные группы моносахаридов представлены в основном спиртами, альдегидами и кетонами, что приводит к образованию внутримолекулярных полуацеталей и кеталей со слабым УФ-поглощением. С этим связана трудность их анализа непосредственно с помощью обычных УФ-детекторов [1]. Поэтому при использовании широко распространённых спектрофотометрических детек-

торов требуется предварительная дериватизация молекул, которая заключается в химической модификации сахара хромофорными группами. Наиболее хорошо зарекомендовавшая себя тактика анализа моносахаридов, основана на процедурах дериватизации с использованием таких реагентов, как 2,4-динитрофенилгидразин, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон, этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты.

Цель работы. Разработка методики дериватизации моносахаридов этиловым эфиром

4-аминобензойной кислоты (ABEE-реактив) и хроматографического разделения дериватов для качественного и количественного определения моносахаридного состава полисахаридов методом ВЭЖХ с УФ-детектированием.

Материалы и методы. Дериватизацию моносахаридов проводили с помощью ABEE-реактива [2].

Предварительно производили очистку этилового эфира 4-аминобензойной кислоты, которая заключалась в растворении 5 г вещества в 50 мл этилового спирта при температуре 30 °С, затем раствор фильтровали, и продолжали очистку с помощью добавления в раствор 1,5 г активированного угля и 1,5 г алюминия оксида. Выдерживали смесь при температуре 65 °С в течение 35 минут. После раствор отфильтровывали и упаривали $\frac{3}{4}$ массы этанола, добавляли 20 мл воды и 0,5 мг гидросульфата натрия. И продолжали упаривать водно-спиртовой азеотроп до образования осадка. После смесь охлаждали до комнатной температуры и выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили.

Раствор ABEE-реактива готовили путем смешивания 165 мг этилового эфира 4-аминобензойной кислоты, 35 мг цианоборгидрида натрия, 41 мкл ледяной уксусной кислоты и 0,35 мл теплого метанола. В эппендорф, содержащий 10 мкл водного раствора моносахарида (1 мг/мл), добавляли 40 мкл раствора ABEE-ре-

актива и смесь нагревали в термостате при 80 °С в течение 1,5 ч, после ее охлаждали до комнатной температуры. Затем проводили экстрагирование с помощью 0,2 мл очищенной воды и 0,2 мл хлороформа, энергичного встряхивания и центрифугировали в течение 1 мин. Верхний водный слой подвергали анализу ВЭЖХ. Хроматографирование осуществляли на колонке «ЭкоНова». В качестве неподвижной фазы выступал prontoSIL 120-5 C18. Температура термостата – 45 °С, подвижная фаза: элюент А – 10 % Ацетонитрил (MeCN): 90 % Воды: 0,02 % Трифторуксусной кислоты (TFA); элюент В – 10 % MeCN: 90 % Воды: 0,02 % TFA, скорость потока 1,2 мл/мин, вводимый объем: 2 мкл.

Результаты. Подобренные нами условия дериватизации позволяют получить аналиты, которые хорошо детектируются в УФ при длине волны 260 нм. Объем удерживания для рибозы равен 379 ± 1 (RSD = 0,36 %), для ксилозы 385 ± 3 (RSD = 0,37 %), для арабинозы 380 ± 1 (RSD = 0,26 %), для глюкозы 340 ± 1 (RSD = 0,29 %), для галактозы 336 ± 2 (RSD = 0,26 %), для глюкуроновой кислоты 364 ± 1 (RSD = 0,16 %), для галактуроновой кислоты 364 ± 1 (RSD = 0,16 %).

Вывод. Исследование показало возможность качественного и количественного определения моносахаридов, меченных этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты.

Список литературы

1. Toratane Munegumi, Akito Goto. *Reversed-phase high-performance liquid chromatography of disaccharides labeled by 4-aminobenzoic acid ethyl ester* // *Der Pharma Chemica*, – 2014. – № 6 (1). – P. 248–252.
2. Shoichi Yasunoa, Takeomi Murataab, [и др.]. *Two-mode Analysis by High-performance Liquid Chromatography of p-Aminobenzoic Ethyl Ester-derivatized Monosaccharides* // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1997. – № 61 (11). – P. 37–41.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРТЕТРАЦИКЛИНА ГИДРОХЛОРИДА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А. И. Городилова

Научные руководители – к.х.н., доцент Е. Л. Лебедева; к.х.н., заведующий кафедрой Л. К. Неудачина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, anastasia29gor@yandex.ru

Антибиотики тетрациклиновой группы (АТЦГ) входят в российский перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов [1]. АТЦГ широко используются в медицине и животноводстве для лечения ши-

рокого спектра заболеваний. Добавление их в корма для животных, несоблюдение интервалов приёма антибиотиков и нарушение дозирования ведёт к попаданию АТЦГ в окружающую среду и продукты питания, что оказывает негативное

влияние на состояние окружающей среды и здоровье человека. Предельное содержание АТЦГ в продуктах питания устанавливается различными нормативными актами [2, 3]. Разработаны методики определения тетрациклинов, основанные на методах ВЭЖХ и иммуноферментного анализа [4, 5].

Целью настоящей работы является разработка методики определения хлортетрациклина гидрохлорида (ХТЦГХ) методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Преимуществами данного метода является малый расход анализируемого вещества, высокая эффективность разделения и экспрессность анализа. Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс»), снабжённую немодифицированным кварцевым капилляром ($d = 75$ мкм, $L_{\text{эфф}} = 50$ см, $L_{\text{общ}} = 60$ см), источником напряжения переменной полярности и УФ-детектором.

Изучено влияние различных параметров анализа на чувствительность определения ХТЦ-

ГХ. Оптимизированы состав фонового электролита, длина волны детектирования, температура анализа, способ и время ввода пробы.

Показано, что определение ХТЦГХ возможно как в катионной, так и в анионной форме (в сильноокислой или сильнощелочной среде соответственно). При этом наибольшая эффективность и экспрессность определения достигается при использовании сильнощелочного фонового электролита на основе фосфатного буферного раствора, содержащего 0,04 моль/дм³ фосфата и 0,004 моль/дм³ ЭДТА.

Наиболее высокую чувствительность обеспечивает детектирование при длине волны 225 нм, напряжении +25 кВ и гидродинамическом вводе пробы 500 мбар·с, температуре 25 °С.

Наблюдалась линейная зависимость высоты, площади и исправленной площади пика, соответствующего ХТЦГХ, от концентрации аналита в диапазоне от 1,0 до 40 мг/дм³. Предел обнаружения тетрациклина составил 0,56 мг/дм³, предел определения – 1,45 мг/дм³.

Список литературы

1. Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения // Документы – Правительство России. URL: <http://government.ru/docs/44206> (дата обращения: 23.01.2023).
2. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902320560> (дата обращения: 23.01.2023).
3. Решение Коллегии Евразийской экономической комиссии от 13 февраля 2018 года №28 «О максимально допустимых уровнях остатков ветеринарных лекарственных средств (фармакологически активных веществ), которые могут содержаться в переработанной пищевой продукции животного происхождения, в том числе в сырье, и методиках их определения» // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/556522984> (дата обращения: 23.01.2023).
4. ГОСТ 31694–2012 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200096573> (дата обращения: 23.01.2023).
5. МУК 4.1.2158-07 Определение остаточных количеств антибиотиков тетрациклиновой группы и сульфаниламидных препаратов в продуктах животного происхождения методом иммуноферментного анализа // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200048603#7D20K3> (дата обращения: 23.01.2023).

МЕДИАТОРНЫЕ СВОЙСТВА МОНОАМИНИРОВАННОГО И МОНОКАРБОКСИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ФЕНОТИАЗИНА

А. Гусейнова, С. В. Белякова, Г. А. Евтюгин

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Г. А. Евтюгин

Кафедра аналитической химии Химического института им. А. М. Бутлерова

Казанского (Приволжского) федерального университета

420111, ул. Кремлевская 29/1, Казань, A-Gusejnova@stud.kpfu.ru

Применение медиаторов электронного переноса позволяет варьировать аналитические характеристики электрохимических сенсоров на органические соединения, актуальные в рамках проведения эколого-аналитического контроля, оценки качества и остаточных количеств лекарственных препаратов в биологических объектах, а также контроле загрязненности продуктов питания. В их присутствии уменьшается рабочий потенциал измерения сигнала, а в некоторых случаях – улучшается разделение сигналов определяемых веществ в средах сложного состава. В последние годы большое внимание уделяется фенотиазиновым производным, отличающимся природой и числом функциональных групп при фенотиазиновом ядре. Вариация функциональных групп позволяет направленно менять заряд, гидрофобность и реакционную способность данных соединений в гетерогенных условиях переноса электрона. В ряде случаев аминопроизводные фенотиазины нашли применение как электроактивные компоненты электрохимических сенсоров [1–2]. Мономерные формы фенотиазинов используют в качестве редокс-медиаторов и меток при конструировании аптасенсоров и ДНК-сенсоров, в том числе, благодаря их способности интеркалировать двойную спираль ДНК [3–5].

В данной работе были исследованы новые монозамещенные фенотиазины (рис. 1), содержащие одну amino- или одну карбоксильную

группу. Для характеристики электрохимических свойств замещенных фенотиазинов использовали стеклоуглеродный электрод, измерения с помощью циклической вольтамперометрии проводили из универсального буферного раствора, смешанного с ацетоном для повышения растворимости аналитов, при pH 7,0. Для оценки параметров переноса электрона использовали зависимости параметров пиков на от скорости сканирования потенциала и pH.

Во всех изученных растворах фенотиазины демонстрировали обратимое окисление-восстановление с образованием одной квазиобратимой пары пиков на циклических вольтамперограммах. Форма пиков незначительно менялась со скоростью сканирования потенциала. Изменение токов пика окисления-восстановления со скоростью сканирования потенциала в интервале 5–500 мВ/с говорило о диффузионно-сорбционном контроле переноса электрона (наклон зависимости в бислогарифмических координатах между 0,5 и 1). Варьирование pH универсального буферного растворов в интервале от 2,0 до 10,0 свидетельствовало о сохранении механизма электродной реакции и переносе двух электронов и одного иона водорода на молекулу фенотиазина.

Рассмотрено влияние органических растворителей на кинетику переноса электрона и изменение характеристик пиков на вольтамперограммах в присутствии метанола, изопропанола,

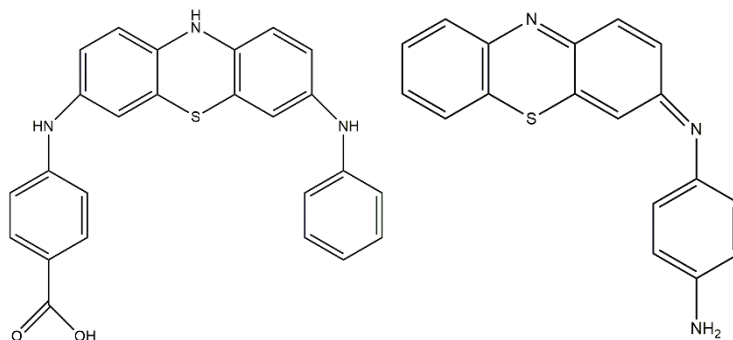


Рис. 1. Химические формулы изученных (Z)-N1-(3H-фенотиазин-3-илиден)бензол-1,4-диамина (PhTz-NH_2) и 4,4'-(10H-фенотиазин-3,7-диил)бис(азандил)добензойной кислоты (PhTz-COOH)

ацетонитрила и ацетона, а также взаимное влияние противоположно заряженных производных

фенотиазинов при их совместном нахождении в растворе.

Список литературы

1. Pauliukaite R., Brett C. M. // *Electroanalysis*, 2008. – V. 20. – № 12. – P. 1275–1285.
2. Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. // *Anal. Chim. Acta.*, 2015. – V. 881. – P. 1–23.
3. He B., Dong X. // *Chem. Eng. J.*, 2021. – V. 405. – P. 126642.
4. He B., Lu X. // *Anal. Chim. Acta*, 2020. – V. 1138. – P. 123–131.
5. Wang C., Zhao Q. // *Biosens. Bioelectron.*, 2020. – V. 167. – P. 112478.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАРИТРОМИЦИНА С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИНВЕРСИИ ФАЗ

Д. А. Дымова, А. А. Мухамедьянова, Ю. А. Яркаяева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. А. Яркаяева

Уфимский университет науки и технологий
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, voroncova16@gmail.com

Для определения и распознавания лекарственных препаратов, в том числе антибиотиков, все чаще применяют электрохимические методы. Вольтамперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) представляют наибольший интерес за счет высокой селективности и чувствительности [1]. Метод инверсии фаз является одним из способов создания ПМО-сенсоров. В данном методе используются готовые полимеры, осаждаемые на поверхность рабочего электрода из раствора в присутствии определяемого вещества с последующим высушиванием при нагревании [2].

Одним из недостатков при нанесении полимера на поверхность электрода является уменьшение токов, поэтому для повышения чувствительности возможно использование различных примесей. В качестве электропроводящих материалов не так давно стали применять наноструктурированную углеродную сажу, образующуюся при сжигании нефтепродуктов, которая имеет электрохимические характеристики, сравнимые с углеродными нанотрубками и графеном. В зависимости от способа получения материалы из углеродной сажи могут иметь различные размеры и структуру, что может иметь влияние на аналитические характеристики сенсора [3].

В данной работе был разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), мо-

дифицированного композитом хитозана с графитированной сажей Carboblack C (СВ) и молекулярно импринтированным полиариленфлатидом (ПАФ) для определения кларитромицина (Клм).

Дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) представленные на рис. 1 показывают различия токов пиков раствора Клм на СУЭ, СУЭ/СВ, СУЭ/ПАФ, СУЭ/СВ/ПАФ, СУЭ/СВ/ПАФ-ПМО. Видно, что чувствительность сенсора без молекулярных отпечатков ниже в 2,2 раза в сравнении с сенсором, имеющим специфические полости связывания в полимерной пленке. Также, на рис. 2 показана линейная зависимость токов пиков окисления от

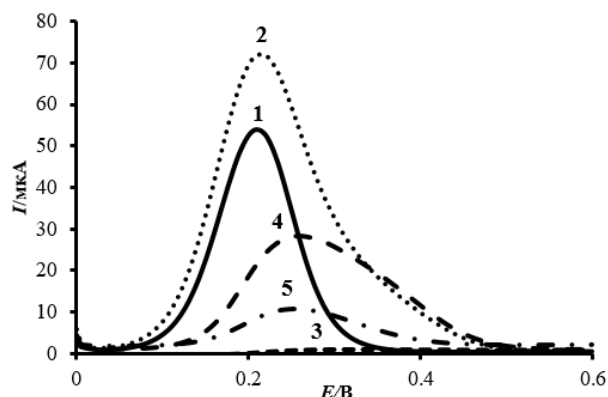


Рис. 1. ДИВ 0,5 мМ раствора Клм на СУЭ (1), СУЭ/СВ (2), СУЭ/ПАФ (3), СУЭ/СВ/ПАФ (4), СУЭ/СВ/ПАФ-ПМО (5) (ФБР, 20 мВ/с)

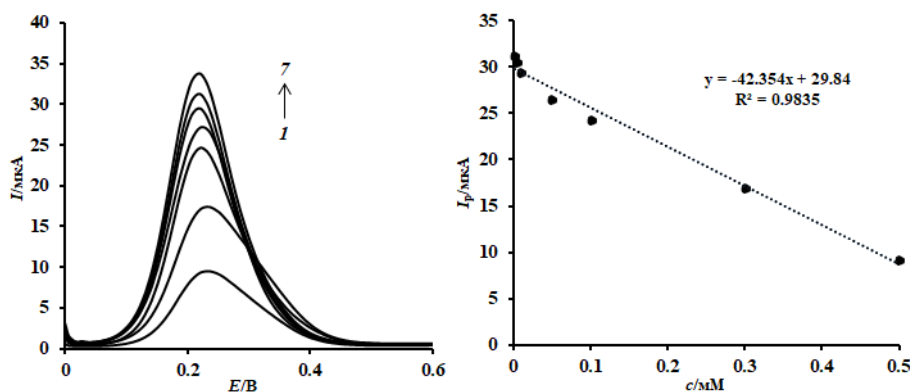


Рис. 2. ДИВ растворов КЛМ разной концентрации (1 → 7: 0,5, 0,3, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005, 0,001 мМ) на СУЭ/СВ/ПАФ-ПМО и соответствующий калибровочный график (ФБР, 20 мВ/с, $n = 5$, $P = 0,95$)

концентрации КЛМ, которая демонстрирует эффективность разработанного сенсора в широком диапазоне концентраций (1×10^{-5} до 5×10^{-3} М).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № 21-73-00295.

Список литературы

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D. A., Zagitova L. R. // *Electrochimica Acta*, 2022. – Vol. 433. – P. 141222.
2. Gavrilu A. M., Stoica E. B., Iordache T. V., Sârbu A. // *Appl. Sci.*, 2022. – Vol. 12. – P. 3080.
3. Майстренко В. Н., Евтюгин Г. А. Энантиоселективные сенсоры. – М.: Лаборатория знаний, 2023. – 259 с.

ЦАРСКОВОДОЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УПОРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ

А. В. Егошина^{1,2}

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Н. С. Николаева²

¹Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30,

²ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1, A.Egoshina@krastsvetmet.ru

Сплавы на основе платины и родия нашли широкое применение в промышленности: в качестве катализаторов, материалов для термодар и лабораторной посуды, а также в качестве фильтровальных питателей в стекольной промышленности. Высокая коррозионная стойкость сплава с одной стороны позволяет его использовать в работе с агрессивными средами, с другой создает проблем при его анализе и переработке.

Для перевода металлов платиновой группы (МПГ) в раствор обычно используют сильные окислители, например гидрохлорирование в растворах HCl, «царсководочное» вскрытие или твердофазное окисление при спекании с пероксидами. Смесь HNO₃–HCl наиболее доступная окисляющая система в плане организации

процесса (простое аппаратное оформление, относительная дешевизна реагентов). Окислительные свойства царской водки обусловлены образующимися в результате реакций атомарным хлором и хлоридом нитрозила. Однако, при растворении кинетически лабильных сплавов, в частности PtRh_{1-x}, взаимодействие NOCl, Cl[•] с поверхностью материала конкурирует с реакцией разложения NOCl с образованием оксидов азота, хлора. Следовательно, со временем окислительная способность царской водки ослабевает, что влечет за собой снижение эффективности процесса вскрытия.

В данной работе предлагается модифицировать методику вскрытия PtRh_{1-x} сплавов с HNO₃–HCl за счет дозированной подачи HNO₃,

которая позволит контролировать значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) системы, как следствие, увеличить коэффициент перевода металлов в раствор и снизить объемы выделяющихся токсичных газообразных продуктов.

Были проведены исследования по растворению $Pt_{85}Rh_{15}$ в классической смеси HNO_3-HCl (1:3, реперная точка) и HCl с дозированной подачей HNO_3 .

Из-за преобладающей доли платина вносит больший вклад в потенциал системы при растворении сплава. При этом стандартные значения ОВП для платины следующие $E_{PtCl_4^{2-}/Pt} = 0,73$ В и $E_{PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}} = 0,68$ В [1]. Пороговое значение ОВП было определено по диаграммам Пурбе для платины и родия в хлоридных системах при значениях pH меньше 0 и составило 0,678 В.

На графике видно, что скорость растворения сплава меняется со временем. Скорость растворения по платине после трех часов эксперимента уменьшилась в 4,6 раза, по родию в 4,3 раза. Изменение значения ОВП также свидетельствует об уменьшении окислителя в системе. Видно, что растворение сплава идет эффективно в первые 3 часа. Аналогичные зависимости падения скорости растворения как по платине, так и по родию наблюдались и для сплавов с содержанием родия 5 % и 10 %.

В результате экспериментов при постоянном поддержании значения ОВП равным

0,728 В удалось за меньшее количество времени полностью вскрыть платинородиевый сплав. За три часа методом прикапывания в раствор перешло 84,2 % Pt и 87,1 % родия.

Таким образом, описанный метод вскрытия сплава с применением дробного ввода азотной кислоты является более эффективным по сравнению с классическим царскородочным растворением.

Помимо явного преимущества в виде сокращения времени проведения вскрытия упорного сплава также стоит отметить меньший расход азотной кислоты (сокращение объема в 4 раза).

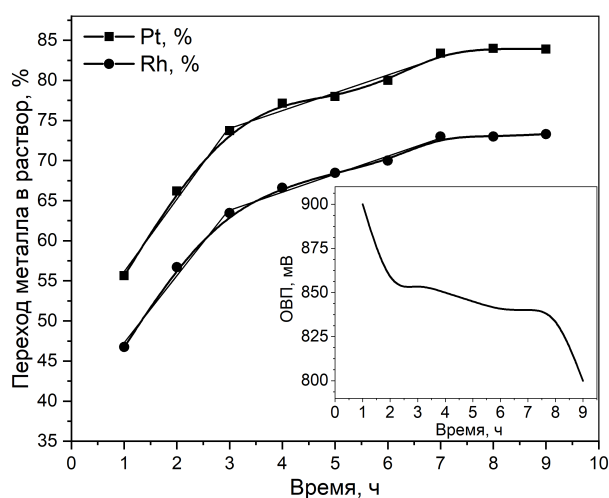


Рис. 1. Кинетика растворения платинородиевого сплава

Список литературы

1. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: учебное пособие [Текст] / авт.-сост. А. Г. Тюрин. Ч. I. – Челябинск: ЧелГУ, 2004.

ИМПЕДИМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РАКОВЫХ КЛЕТКАХ

А. В. Еркович, Е. В. Плотников, А. П. Чернова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

Активные формы кислорода, образующиеся в организме человека, химически очень агрессивны. Наиболее опасным продуктом неполного восстановления кислорода считается гидроксильный радикал (OH^\bullet), способный повреждать

клеточные мембраны, нуклеиновые кислоты, липиды и белки [1]. Он также относится к маркерам окислительного стресса, являющегося причиной различных патологий, включая нейродегенеративные и сердечно-сосудистые заболе-

вания, а также рак [2]. Исследование продуцирования OH^\bullet раковыми клетками имеет значение как с точки зрения понимания антирадикальных процессов, так и для оценки эффективности антиоксидантной терапии.

Мониторинг OH^\bullet в живых клетках всё ещё представляет определенную сложность, связанную с высокой реакционной способностью и сверхкоротким временем жизни (менее 10^{-9} с) гидроксильного радикала. В связи с этим разработка простого, быстрого и селективного подхода для анализа OH^\bullet в клеточных культурах является актуальной.

Импедиметрический сенсор, созданный в данной работе, представляет собой графитовый электрод, модифицированный электрохимически осажденным золотом и самоорганизующимся монослоем N-ацетил-L-цистеина (АЦЦ). Выбор модификатора обусловлен селективным окислением АЦЦ гидроксильными радикалами, что приводит к разрушению монослоя на поверхности электрода и появлению аналитического сигнала.

Для регистрации аналитического сигнала использовался метод генерации OH^\bullet , основанный на разрушении перекиси водорода ультрафиолетовым излучением [3]. Исследование отклика сенсора проводилось методом нефарадеевского импеданса. Оценка мешающего влияния компонентов реакции показала, что монослой АЦЦ не разрушается ни перекисью водорода, ни УФ-излучением.

Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации OH^\bullet описывается уравнением $\Delta C \text{ (мкФ)} = 0,179 \lg C + 0,4285$ ($R^2 = 0,9882$). Линейность зависимости наблюдается в диапазоне концентраций от $8 \cdot 10^{-11}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Список литературы

1. Halliwell B. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford: Oxford university press, 2015. – 823 с.

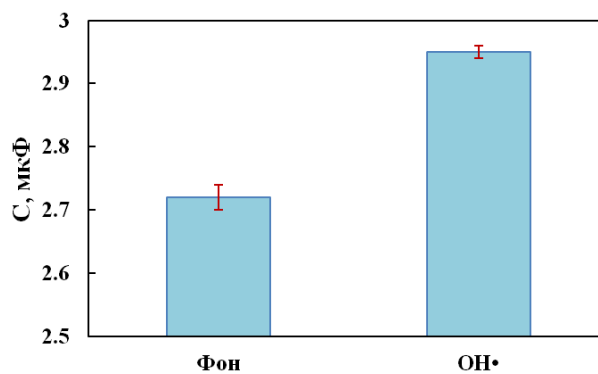


Рис. 1. Продуцирование гидроксильных радикалов раковыми клетками

Для подтверждения возможности использования сенсора в анализе биологических объектов использовалась клеточная линия PC-3 (аденокарцинома простаты). Для индуцирования окислительного стресса клетки инкубировали с 10^{-6} М H_2O_2 в течение 10 минут в растворе PBS (pH = 7,4) при 37 °С, что приводило к выработке OH^\bullet . Значительное увеличение емкости двойного электрического слоя (рисунок 1) свидетельствует о разрушении монослоя АЦЦ внеклеточными гидроксильными радикалами. Как показали контрольные эксперименты, ни клетки, ни H_2O_2 , ни PBS не влияют на аналитический сигнал.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности применения созданного сенсора для анализа OH^\bullet , генерируемых биологическими объектами. Также разработанный подход может оказаться перспективным для анализа антиоксидантной активности природных и синтетических ингибиторов гидроксильных радикалов.

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

2. Dalle-Donne I. et al. // *Clin. Chem.*, 2006. – V. 52. – № 4. – P. 601–623.
3. Schulte P. et al. // *Ozone: Science & Engineering*, 1995. – V. 17. – P. 119–134.

ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИ(ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ), ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОЛОВ И ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ

А. С. Жупанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. К. Зиятдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Zhupanova.Nastya@mail.ru

Одновременное определение природных фенольных антиоксидантов является актуальным направлением исследований в органическом электроанализе [1]. Структурное подобие фенольных антиоксидантов одного класса обуславливает идентичность или близость их потенциалов окисления в условиях вольтамперометрии. Для решения этой проблемы активно используют хемотретические способы обработки вольтамперометрических данных, однако такой подход требует выполнения большого объема экспериментальных данных. Другое направление в решении этой проблемы – создание химически модифицированных электродов. Среди модификаторов электродной поверхности следует выделить электрополимеризованные покрытия на основе красителей и индикаторов [2]. В частности, относительно малоизученными являются трифенилметановые красители, содержащие в структуре фенольные фрагменты. По аналогии с фенольными соединениями [3], они способны к электрополимеризации с формированием непроводящих покрытий.

Для одновременного определения флавонолов (кверцетина и рутина) и фенольных кислот (кофейной, феруловой и *n*-кумаровой) предложены стеклогуглеродные электроды, модифицированные углеродными нановолокнами или функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенными углеродными нанотрубками, и поли(трифенилметановыми красителями). Тимолфталейн и феноловый красный выбраны в качестве мономеров. Электрополимеризацию проводили в потенциодинамическом режиме. Для обеспечения наилучших характеристик отклика рассматриваемых групп аналитов найдены условия электрополимеризации красителей (Таблица).

Полимер-модифицированные электроды позволяют проводить одновременное детектирование рассматриваемых флавонолов или фенольных кислот с достаточной чувствитель-

ностью. Это обусловлено увеличением электроактивной площади поверхности электродов и скорости переноса заряда, что подтверждается данными циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса соответственно.

Рассмотрено электроокисление флавонолов и фенольных кислот на созданных электродах. Установлено, что окисление флаванонов контролируется поверхностными процессами, а фенольных кислот – диффузией аналитов. Рассчитаны параметры электроокисления фенольных антиоксидантов (коэффициенты анодного переноса, число электронов, коэффициенты диффузии).

Для вольтамперометрического определения аналитов использовали дифференциально-импульсный режим. Электрод на основе политимолфталейна дает линейный отклик на кверцетин и рутин при совместном присутствии в диапазоне 0,025–1,0 мкМ с пределами обнаружения 7,3 и 4,7 нМ соответственно в среде фосфатного буферного раствора pH 7,5. Поли(феноловый красный)-модифицированный электрод позволяет проводить одновременное определение кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 2,0 в диапазонах 0,10–2,5 мкМ для всех кислот и 2,5–100 мкМ для кофейной (2,5–50

Таблица 1. Рабочие условия электрополимеризации трифенилметановых красителей

Параметр	Политимолфталейн	Поли(феноловый красный)
Фоновый электролит	Фосфатный буферный раствор	0,1 М NaOH
pH	7,0	13
$c_{\text{мономера}}, \text{мкМ}$	100	75
Число циклов	10	10
Диапазон потенциалов, В	0,0–1,7	–0,3–1,2
$v, \text{мВ/с}$	75	75

мкМ феруловой и п-кумаровой). Такое сочетание анализов рассмотрено впервые.

Показано, что окисление анализов в каждой из групп протекает независимо, что позволяет использовать градуировочные зависимости для эквимольных смесей независимо от соотношения компонентов в них, то есть методы являются универсальными. Кроме того, разработанные способы характеризуются достаточной селективностью по отношению к анализам в присутствии неорганических ионов, углеводов,

аскорбиновой кислоты и некоторых структурно родственных фенольных антиоксидантов, что является значимым преимуществом по сравнению с другими вольтамперометрическими способами.

Практическая применимость предложенных подходов показана на примере определения кверцетина и рутина в настое липы цветков и репчатом луке, а кофейной, феруловой и п-кумаровой кислот в кофе.

Список литературы

1. Зиятдинова Г. К., Жупанова А. С., Будников Г. К. // *Журн. аналит. химии*, 2022. – Т. 77. – № 2. – С. 129–149.
2. Tkach V. V., de Paiva Martins J. I. F., Ivanushko Y. G., Yagodynets' P. I. // *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 2022. – V. 12. – № 3. – P. 4028–4047.
3. Ziyatdinova G., Guss E., Yakupova E. // *Sensors*, 2021. – V. 21. – № 23. – Article 8385.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ДИОКСИДЕ

Д. А. Загирова, А. А. Пахоменок

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г. Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, daz27@tpu.ru

Одним из основных продуктов титановой индустрии является оксид титана (IV) TiO_2 . В современной промышленности он применяется в качестве красителей и отбеливателей: в зубных пастах, во всевозможных пластмассовых изделиях, в производстве бумаги, упаковки, фармацевтических препаратов и косметических средств, продуктах питания и т. д.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, для количественного нахождения титана широко применяется фотометрический метод анализа. На практике чаще всего используется спектрофотометрическое определение с пероксидом водорода [1]. Целью настоящего исследования является отработка методики определения количества Ti в пробах различного происхождения.

В основе метода лежит реакция образования пероксидисульфотитанового комплекса $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]$ в присутствии серной кислоты [2]. В качестве стандартного образца с известным содержанием Ti был взят порошок металлического титана марки ПТХ-4 (99,9 % Ti). Раствор сравнения готовили растворением 253 мг порошка титана в 40 мл 31,5 %-ной серной

кислоты при нагревании. Для окисления титана до Ti (IV) добавляли по каплям азотную кислоту (90 капель) до обесцвечивания раствора. После охлаждения переводили раствор в мерную колбу на 250 мл, доводили до метки водой и перемешивали, концентрация составила 1 мг Ti/мл.

Для отработки методики анализа были использованы образцы диоксида титана марки TiO_x -220 и TiO_x -230 (продукты производства ЧАО «Крымский ТИТАН»). Вскрытие титаносодержащих образцов проводили сплавлением с гидросульфатом натрия при 700 °С в течение 20 минут. После охлаждения тигли с плавами помещали в стаканы объемом 300 мл, при нагревании на водяной бане растворяли в 120 мл 5 %-ной серной кислоты. Было отмечено, что выщелачивание прошло не полностью, так как на дне стаканов оставались осадки. Полученные растворы с предполагаемым содержанием титана 1 мг/мл разбавляли в 2 раза.

Из рабочих растворов 0,5 мг/мл отбирали аликвоты от 10 до 90 мл, переносили их в мерные колбы объемом 100 мл, прибавляли 1 мл ортофосфорной кислоты, 15 капель 6 %-ного раствора пероксида водорода, доводили до мет-

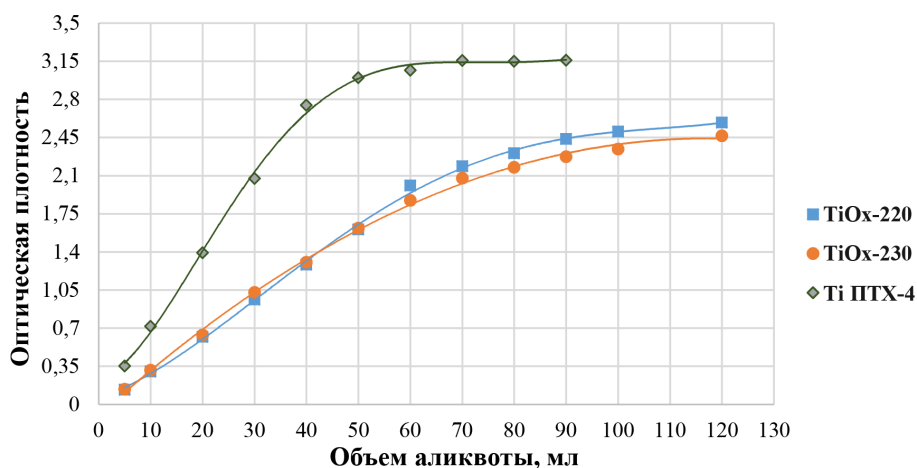


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от объема аликвот растворов

ки 5 %-ным раствором серной кислоты и перемешивали. Для каждого раствора проводили 3–4 измерения оптической плотности относительно воды через 20 минут после приготовления, при $\lambda = 410$ нм на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01.

Определено, что прямолинейная зависимость оптической плотности для всех образцов сохраняется в интервале концентраций титана

от 0,05 до 0,30 мг/мл. Установлено, что отклонение от истинного значения содержания Ti в растворах, полученных при вскрытии образцов TiO_x-220 и TiO_x-230 составило 51,06 и 50,61 % соответственно. Результаты исследований показали необходимость отработки условий вскрытия проб и изучения возможного влияния примесей.

Список литературы

1. Антонова С. А. Фотометрический метод анализа и его области применения // С. А. Антонова, О. И. Симакова. – Курск: 2019. – 10–13 с.
2. Миронов И. В. Оптические методы анализа. Методическое пособие по курсу «Инструментальные методы анализа». – Новосибирск: НГУ, 2013. – 22–26.

ДИЗАЙН ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ

Л. Р. Загитова, И. А. Абрамов, С. И. Гайнанова

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, kabirowa.lian@yandex.ru

С момента открытия, фуллерены стали многообещающими членами семейства углеродных материалов. В дополнение к своей геометрии, фуллерен действует как акцептор электронов с электрофильными и нуклеофильными характеристиками, что предполагает множество применений в электроаналитической химии [1]. Несмотря на отсутствие атомов водорода, фуллерены могут служить основой для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Исследователи отмечают особые свой-

ства фуллерена как сенсорного материала, такие как высокое отношение поверхности к объему, биосовместимость и т. д.

Нами предлагается функционализация фуллерена определенными хиральными блоками для селективного и экспрессного определения энантиомеров антибактериальных соединений, так как хиральный анализ последних вызывает повышенный интерес, особенно при определении следовых количеств в пищевых продуктах животного происхождения, что позволит полу-

чить ценную информацию об их безопасности [2]. В отличие от методов хиральной хроматографии и капиллярного электрофореза, методы вольтамперометрического определения могут быть адаптированы для анализа широкого круга веществ и включены в портативные и миниатюрные устройства, позволяющие проводить скрининг в биологических образцах сложного состава [3–5]. Для обеспечения трехточечного взаимодействия будет осуществлен синтез хиральных блоков, содержащих в себе основную, кислотную и ароматическую группы, с генерацией таких взаимодействий, как электростатические, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, стекинговые взаимодействия и водородные связи. Хиральные блоки в свою очередь через линкеры будут связаны с молекулой фуллерена по реакции Бингеля-Хирша. На финальной стадии модифицирования фуллерена возможно два пути, один из которых будет приводить к связыванию одного активного центра с молекулой фуллерена, а второй к связыванию двух активных центров. Предполагается, что методы органического синтеза позволят «запрограммировать» молекулу селектора на определенную конфигурацию оптического центра анализатора по подобию активных центров белков, однако по отношению количества активных центров к молекулярной

массе предложенный материал будет многократно превосходить природные полимеры.

В качестве аналитов выбраны офлоксацин и хлорамфеникол, имеющие высокую лекарственную ценность, а также коммерчески доступные энантиоочищенные лекарственные препараты. Известно, что антибактериальная активность S-офлоксацина в 128 раз выше, чем у противоположного изомера. Максимально допустимые уровни (MRL) хлорамфеникола и фторхинолонов в пищевых продуктах составляют от 10^{-6} до 10^{-9} М. Стоит отметить, что в последнее время активно ведутся работы по хиральному разделению других антибиотиков хинолонового ряда (примахин, ломефлоксацин, тафенохин, флумехин, офлоксацин) в области хроматографии, а значит стоит ожидать появления новых энантиоочищенных препаратов. Таким образом разработка методик по распознаванию и количественному определению антибактериальных соединений является актуальным в настоящее время, а функционализация фуллерена может привести к созданию перспективных материалов в области сенсорики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>.

Список литературы

1. N. P. Shetti, A. Mishra, S. Basu, T. M. Aminabhavi. *Versatile fullerenes as sensor materials* // *Materials Today Chemistry*, 2021. – V. 20. – Article ID 100454.
2. Alvarez-Rivera G., Bueno M., Ballesteros-Vivas D., Cifuentes A. *Chiral analysis in food science* // *Trends Anal. Chem.*, 2020. – V. 123. – Article ID 11576.
3. Maistrenko V. N., Zil'berg R.A. *Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials* // *J. Analyt. Chem.*, 2020. – V. 75. – № 12. – P. 1514–1526.
4. Zor E., Bingol H., Ersoz M. *Chiral sensors* // *Trends Anal. Chem.*, 2019. – V. 121. – Article ID 115662.
5. Zhu G., Kingsford O. J., Yi Y., Wong K.-Y. *Review-recent advances in electrochemical chiral recognition* // *J. Electrochem. Soc.*, 2019. – V. 166. – P. H205.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd, Pb, Cu И Zn В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А. В. Извекова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. В. Затонская

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

656049, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, arinaizv1712@gmail.com

Хорошее функционирование и здоровье человека напрямую зависит от стабильности химического состава микро- и макроэлементов в ор-

ганизме. Однако в условиях современного ритма жизни поддерживать этот баланс не так просто. Загрязнение тяжелыми металлами в результате

Таблица 1. Полученные результаты массовых концентраций Cd, Pb, Cu и Zn в волосах людей, проживающих в г. Бийске и г. Барнауле

№	Массовые концентрации, мкг/г							
	г. Бийск				г. Барнаул			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
1	0,006±0,001	2,78±0,08	32±2	131±4	0,086±0,004	1,91±0,06	32±2	126±6
2	0,027±0,003	1,76±0,06	17±1	95±7	0,078±0,006	1,88±0,05	29±2	154±9
3	0,018±0,002	1,11±0,03	21±1	126±9	0,094±0,004	3,1±0,2	21±1	136±9
4	0,096±0,002	2,93±0,04	25±1	129±9	0,027±0,002	2,75±0,04	25±3	119±11
5	0,044±0,003	1,86±0,05	23±1	138±13	0,013±0,001	1,26±0,06	14±2	77±8
6	0,004±0,001	1,31±0,06	16,1±0,8	76±5	0,053±0,004	2,01±0,01	31±2	235±5
7	0,021±0,003	1,51±0,04	12±1	128±8	0,017±0,002	1,62±0,03	11±1	194±4
8	0,047±0,002	1,39±0,02	36±1	170±18	0,054±0,002	1,41±0,03	23±2	244±14
9	0,084±0,001	2,63±0,04	9,4±0,7	148±16	0,091±0,002	2,46±0,02	35±1	228±10
10	0,009±0,003	0,83±0,05	15,6±0,9	83±7	0,017±0,001	2,38±0,03	28±2	124±12

промышленных и производственных процессов, нехватка жизненно важных элементов в питьевой воде, неправильное и неполноценное питание, болезни и даже некоторые лекарственные средства – все это может привести к развитию болезней, в основе которых лежит дефицит, избыток или дисбаланс химических элементов в организме [1].

В настоящее время для определения состояния обмена элементов и их влияния на организм человека все чаще для исследования используют волосы, так как именно они, как и сыворотка, моча, ногти, слюна, обладают хорошей информативностью. Главной отличительной особенностью волос от других биоиндикаторов, является их способность на протяжении длительного времени регистрировать и сохранять полученную информацию из окружающей среды [2].

Целью данного исследования является определение Cd, Pb, Cu и Zn в волосах людей, проживающих в городах с различным антропогенным воздействием, методом инверсионной вольтамперометрии.

В качестве анализируемого объекта были выбраны волосы людей одной возрастной категории (от 20 до 22 лет), проживающих на территории г. Бийска (10 человек) и г. Барнаула (10 человек).

Массовые концентрации Cd, Pb, Cu и Zn в волосах людей определяли методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе TA-Lab (ООО «НПП «Томьаналит»). Данный метод обладает высокой чувствительностью и воспроизводимостью, возможностью определять несколько элементов, что значительно сокращает время анализа.

Перед исследованием полученных образцов были взяты необходимые данные о жизнедеятельности людей. Пробоподготовку волос к химическому анализу проводили в соответствии с МУ 08-47/197 [3], анализ выполняли согласно МУ 31-04/04 [4].

Полученные данные сравнивали со средним содержанием химических элементов в волосах [5, 6]: Cd (0,02–0,12 мкг/г), Pb (0,1–5 мкг/г), Cu (7,5–80 мкг/г), Zn (100–250 мкг/г).

Из таблицы видно, что во всех исследованных образцах волос содержание кадмия и свинца не превышает физиологическую норму, при этом их наибольшее количество характерно для курящих людей. Содержание меди во всех образцах в пределах нормы. Отмечается дефицит цинка в некоторых образцах, что может быть связано с несбалансированным рационом питания людей.

Список литературы

1. Канжигалина З. К., Касенова Р. К., Орадова А. Ш. // Вестник КазНМУ, 2013. – № 5 (2). – С. 89–91.
2. Харисчаришвили И. З. // Экспериментальная и клиническая медицина, 2006. – № 7. – С. 65–67.

3. МУ 08-47/197. Волосы. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, железа, мышьяка, марганца, никеля, селена. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 91 с.
4. МУ 31-04/04. Количественный химический анализ проб пищевых продуктов, продовольственного сырья, кормов и продуктов их переработки, биологически активных добавок к пище, биологических объектов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 24 с.
5. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
6. Скальный А. В. // Микроэлементы в медицине, 2003. – Т. 4. – Вып. 1. – С. 55–56.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ЭВГЕНОЛА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИ(ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ)

А. Д. Калмыкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. К. Зиятдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, alena.kalmykova.pnb.2000@mail.ru

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) является основным компонентом эфирного масла гвоздики, а также входит в состав эфирных масел корицы, мускатного ореха, базилика, жасмина и тимьяна [1]. Он проявляет широкий спектр биологической активности, что обуславливает применение эфирных масел в медицине и ароматерапии. Определение содержания эвгенола представляет практический интерес, поскольку его терапевтический эффект является дозозависимым.

Для определения эвгенола в эфирных маслах обычно используют газовую или высокоэффективную жидкостную хроматографию с различными типами детектирования [2–4]. Подобно другим природным фенольным соединениям эвгенол электроактивен в анодной области потенциалов, что позволяет использовать для его определения методы электроанализа. С целью улучшения аналитических характеристик вольтамперометрического определения эвгенола в настоящее время разрабатываются химически модифицированные электроды. Так, показана эффективность применения углеродных наноматериалов [5, 6], наночастиц металлов и оксидов металлов [7, 8] как модификаторов. Представляют интерес электроды с полимерными покрытиями, не получившие достаточного внимания в электроанализе эвгенола.

Разработан стеклогуглеродный электрод, модифицированный карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками и электрополимеризованным пирогаллоловым красным,

для детектирования эвгенола. Пирогаллоловый красный (Рисунок) – краситель трифенилметанового ряда, содержащий фенольные фрагменты, способные к окислительной полимеризации.

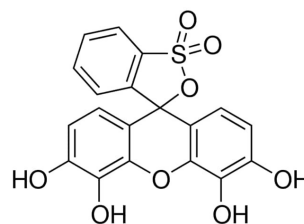


Рис. 1. Пирогаллоловый красный

Проведен поиск рабочих условий получения полимерного покрытия на основе амперометрического отклика 10 мкМ эвгенола в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 2,0. Варьирование числа циклов сканирования потенциала, природы и pH фонового электролита, концентрации мономера и параметров электролиза показало, что для получения максимального отклика эвгенола электрополимеризацию пирогаллолового красного следует проводить из 100 мкМ раствора в буферном растворе Бриттона-Робинсона pH 7,0 десятикратным циклированием потенциала от 0,0 до 1,3 В со скоростью 75 мВ/с. Установлено, что электрополимеризация пирогаллолового красного приводит к формированию непроводящего покрытия, что согласуется с литературными данными для других красителей трифенилметанового ряда [9].

Для установления параметров электроокисления эвгенола на разработанном электроде рассмотрено влияние pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала на вольтамперные характеристики эвгенола. Изменение pH фонового электролита (универсального буферного раствора) от 2,0 до 12 показало катодное смещение потенциала окисления эвгенола с ростом pH. Это свидетельствует об участии протонов в электродной реакции. Увеличение pH универсального буферного раствора приводит к статистически достоверному уменьшению токов окисления, что характерно для фенольных соединений

и связано с окислением аналита кислородом воздуха. Максимальные токи регистрируются при pH 2,0.

Изменение токов окисления эвгенола при варьировании скорости сканирования потенциала показало линейную зависимость токов окисления от $v^{1/2}$ и тангенс угла наклона $\ln I = f(\ln v)$, равный 0,59. Эти данные подтверждают диффузионную природу электродной реакции. Рассчитаны параметры электроокисления эвгенола (коэффициент анодного переноса, число электронов, коэффициент диффузии и стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона).

Список литературы

1. Ziyatdinova G., Kalmykova A., Kupriyanova O. // *Antioxidants*, 2022. – V. 11. – № 9. – Article 1749.
2. Singh A., Ghosh Sachan S., Kumar M., Sachan A. // *J. Sep. Sci.*, 2020. – V. 43. – P. 877–885.
3. Huang Y., Li Q., Zhang Y., Meng Z., Yuan X., Fan S., Zhang Y. // *J. Food Quality*, 2021. – V. 2021. – Article 9438853.
4. Ke C., Liu Q., Li L., Chen J., Wang X., Huang K. // *J. Chromatogr. B.*, 2016. – V. 1031. – 189–194.
5. Maciel J. V., Silva T. A., Dias D., Fatibello-Filho O. // *J. Solid State Electrochem*, 2018. – V. 22. – № 7. – P. 2277–2285.
6. Yildiz G., Aydogmus Z., Cinar M. E., Senkal F., Ozturk T. // *Talanta*, 2017. – V. 173. – P. 1–8.
7. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Romashkina S., Budnikov H. // *Electroanalysis*, 2017. – V. 29. – № 4. – P. 1197–1204.
8. Shi Z., Xia L., Li G., Hu Y. // *Microchim. Acta*, 2021. – V. 188. – № 7. – Article 241.
9. Ziyatdinova G., Zhupanova A., Davletshin R. // *Sensors*, 2022. – V. 22. – № 1. – Article 288.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РИВАРОКСАБАНА

М. Карташов^{1,2}, Е. И. Короткова¹, J. Varek²

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий на правах кафедры ОХИ ТПУ Е. И. Короткова

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, maks99661@gmail.com

²Charles University, Faculty of Science, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry
Hlavova 2030/8, CZ-128 43 Prague 2, Czech Republic

Ривароксабан (РИВ, CAS номер: 366789-02-8) – на основе оксазолидинона, является мощным, селективным прямым ингибитором фактора Ха, который используется для профилактики венозной тромбоэмболии у взрослых пациентов после тотального эндопротезирования тазобедренного сустава или тотального эндопротезирования коленного сустава [1]. Ривароксабан может быть использован для тромбопрофилактики у амбулаторных пациентов COVID-19 с высоким риском венозной тромбоэмболии [2].

На данный момент существует только две вольтамперометрические методики, предназна-

ченные для определения РИВа [3, 4], что говорит о необходимости разработки новых вольтамперометрических методик.

В исследовании была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка состоящая из – вспомогательного электрода из платиновой проволоки, хлорид-серебряного (3М KCl) электрода сравнения (все потенциалы приведены относительно этого электрода), а также изготовленного в лаборатории рабочий электрод m-AgSAE (модифицированный мениском электрод из твердой амальгамы серебра) – диаметр диска 0,50 мм.

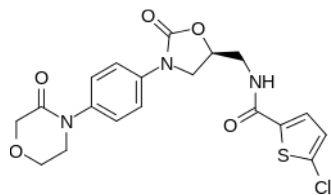


Рис. 1. Химическая структура РИБ

Поиск оптимального pH методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) проводился в диапазоне pH 4,0–10,0. Самое большое значение высоты катодного и анодного пиков было зарегистрировано при pH = 7,0. Но при pH = 8,0 катодный пик более стабилен. На основании этого факта данный pH был выбран как оптимальный для дальнейших экспериментов. Потенциалы анодного и катодного пиков не зависят от pH, что означает, что в электрохимическом окислении и восстановлении РИБ не участвуют протоны. Также было установлено, что электродный процесс является квазиобратимым.

Зависимость высоты пика от скорости развертки потенциала в буфере Бриттона-Робинсона (БР) показал линейную зависимость I_p от $v^{1/2}$: I_p (нА) = 1,286 $v^{1/2}$ (мВ·с⁻¹) – 3,306, $R^2 = 0,9973$ (для анодного пика), I_p (нА) = 0,696 $v^{1/2}$ (мВ·с⁻¹) – 0,844, $R^2 = 0,9971$. Результаты показывают, что как электрохимическое восстановление, так и окисление РИБ на m-AgSAE являются диффузионно-контролируемым процессом. Десятичный логарифм высоты пиков линейно возрастал с увеличением скорости развертки. Тангенсы угла наклона $\log I_p$ против $\log v$ были равны 0,756 (для анодного пика) и 0,582 (для

катодного пика). В обоих случаях значение тангенса угла наклона больше 0,5, что указывает на то, что адсорбция происходит в условиях ограниченной диффузии.

Для дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) оптимизация pH проводилась аналогично ЦВ в диапазоне от 4,0 до 10,0. Наибольшее значение высоты пика было при pH = 8,0.

В результате оптимизации инструментальных параметров применяемых в ДИВ. На основании формы и высоты пика было решено использовать потенциальный импульс равным 125 мВ и время модуляции равному 100 мс.

Также было исследовано влияние потенциала накопления ($E_{\text{нак}}$) и времени накопления ($t_{\text{нак}}$). Самый высокий пик был зарегистрирован при $E_{\text{нак}} -1,2$ В. С увеличением потенциала накопления пик смещался в сторону более положительных значений. Оптимизация времени накопления проводилась дважды. В первый раз концентрация аналита составляла $5 \cdot 10^{-6}$ моль л⁻¹, во второй $5 \cdot 10^{-7}$ моль л⁻¹. Максимальное значение высоты пика при концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ моль л⁻¹ было достигнуто на 30 с, при $5 \cdot 10^{-7}$ моль л⁻¹ на 60 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-53- 26001), Чешского научного фонда (проект GACR 20-01417J) и государственного задания РФ «Наука» FSWW-2020-0022. Благодарим за оперативную материально-техническую и интеллектуальную поддержку Metrohm.CZ (<https://www.metrohm.com/cs-cz/>).

Список литературы

1. A. G. Turpie, M. R. Lassen, B. L. Davidson, K. A. Bauer, M. Gent, L. M. Kwong, F. D. Cushman, P. A. Lotke, S. D. Berkowitz, T. J. Bamdel, et al. *Lancet* 373 (2009) 1673–80.
2. G. T. Gerotziafas, M. Catalano, M. P. Colgan et al., *Thrombosis and Haemostasis* 120 (2020) 1597–1628.
3. I. Suslu, M. Celebier, S. Altinoz, *Analytical Methods* 6 (2014) 997–9403.
4. N. Festinger, S. Smarzewska, W. Ciesielski, *Diamond and Related Materials* 118 (2021) 0925–9635.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ Г. КЕМЕРОВО

Е. А. Киликеева, И. В. Сидорова, О. Р. Гордая, В. Г. Кривошеина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. В. Иванова

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
650000, Кемеровская Область, Кузбасс, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,
ekill1007@mail.ru; sidorovaira00@mail.ru

В связи с развитием промышленности происходит постоянное увеличение объема выбросов тяжелых металлов и мышьяка в окружающую среду. Выбросы такого рода могут очень долгое время оставаться активными, то есть способными к химическим превращениям и миграции под действием естественных природных условий, а также попадать в цепь жизнеобеспечения человека: пищу, воду и воздух. Поэтому определение этих элементов является обязательным при проведении экологических и санитарно-гигиенических экспертиз. Вольтамперометрические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и экспрессностью, и поэтому часто используются для проведения экологического мониторинга. Целью настоящей работы является оптимизация условий инверсионно-вольтамперометрического определения и анализ природных вод и снегового покрова городских территорий г. Кемерово на содержание известных неорганических экотоксикантов: тяжелых металлов (цинка, кадмия, свинца, меди и марганца), а также мышьяка.

Определение мышьяка проводилось в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата/гальваностата VersaSTAT 3. В качестве индикаторного электрода использовался электрод из инновационного материала – волокон на основе сеток из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с предварительно нанесенными кристаллитами золота. Электрод сравнения – хлоридсеребряный в 0,1 М KCl, фоновый электролит – 0,5 М раствор сульфата натрия.

Волокна из ОУНТ получены методом мокрого вытягивания сеток из углеродных нанотрубок с использованием растворителя (этанол или ацетон). Экспериментально выбраны условия предварительной очистки и подготовки нановолокон к эксплуатации и режимы вольтамперометрических измерений для полученных электродов из ОУНТ. Электроды показывают стабильные результаты при многократном циклировании потенциала. Нанесение нанокристаллитов золота

проводили электролитически, варьируя условия (концентрацию электролита осаждения HAuCl_4 и время накопления). Получены линейные калибровочные зависимости для различных времен осаждения золота в диапазоне концентраций As(III) $1 \cdot 10^{-2} - 0,12$ мг/л ($t_{\text{нак}} = 40$ с), потенциал пика мышьяка составил -250 мВ. Методом «введено-найденно» проверена правильность методики ИВ-определения мышьяка с электродом из сеток ОУНТ.

После соответствующей пробоподготовки проведен анализ природной воды из р. Искитимки г. Кемерово, соединения мышьяка при уровне чувствительности 0,5 ПДК не обнаружены.

Определение тяжелых металлов проводилось методом инверсионной вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-2. В качестве индикаторного электрода был использован ртутно-пленочный электрод, вспомогательного и электрода сравнения – хлоридсеребряные в 1 М KCl. Фоновый электролит – насыщенный раствор сульфата натрия.

Экспериментально выбраны условия вольтамперометрирования, позволяющие зарегистрировать пики окисления всех пяти металлов: Mn, Zn, Cd, Pb, Cu при их совместном присутствии в электролитической ячейке. Исследовано влияние потенциала накопления и других параметров регистрации на величину аналитических сигналов металлов. При потенциале накопления $-2,1$ В и скорости развертки потенциала 60 мВ/с получены сходимые токи пиков металлов, дополнительных сигналов, искажающих форму вольтамперной кривой, не наблюдалось. Потенциалы пиков металлов, В: $-1,47$; $-1,03$; $-0,64$; $-0,47$; $-0,27$, соответственно.

Получены линейные калибровочные зависимости в диапазоне концентраций ионов металлов от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ г/л ($t_{\text{нак}} = 30$ с). Методом «введено-найденно» проверена правильность методики ИВ-определения металлов.

Показано, что в указанных условиях возможен ИВ-анализ питьевых природных вод без пробоподготовки. Проведен анализ артезианской воды, отобранной из источника в пригороде г. Кемерово, обнаружено повышенное содержание ионов марганца. Освоена методика пробо-

отбора и подготовки проб снегового покрова к анализу методом инверсионной вольтамперометрии и выполнен анализ серии проб для каждого района г. Кемерово на содержание вышеперечисленных металлов, а также мышьяка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

К. Р. Киреева, В. Ф. Торосян

БУ ВО ХМАО Югры «Сургутский государственный университет»
628412, ХМАО Югра, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1, secretar@surgu.ru

Пластовая вода образуется в процессе добычи нефти и газа. Это вода, обладающая особенными химическими характеристиками, связана с нефтяным и газовым пластом.

Основную долю растворенных веществ в пластовых водах составляют хлориды натрия, магния и кальция, содержание которых является важным индикатором техногенной нагрузки на экосистемы и потенциально опасным для нефтеперерабатывающих процессов, т. к. они образуют кристаллические отложения на техническом оборудовании в виде накипи [1].

В данной работе была исследована проба пластовой воды месторождения Томской области, Парабельского района, глубина забора пробы 2800 м (Палеозойский период). pH пробы – 6,9; объем воды – 190 мл, объем нефти – 60 мл.

В основе исследования хлорид-ионов использована их способность образовывать устойчивые комплексы с ртутью (II). В результате наблюдалось ослабление окраски комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном.

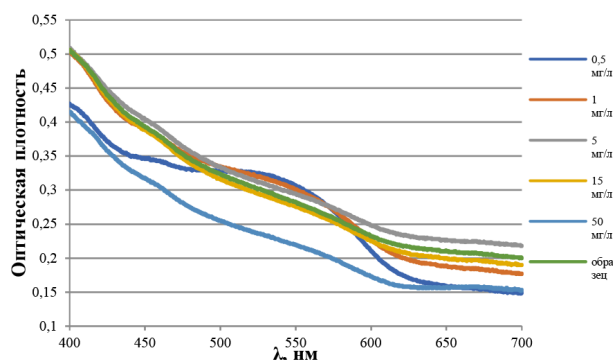
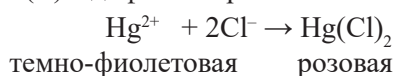


Рис. 1. Спектры поглощения ПММ с иммобилизированной ртутью (II) после контакта с раствором хлорида

Метод анализа: твердофазная спектрофотометрия – это гибридный метод прямого измерения поглощения света ионообменником, представляющим собой твердый носитель (ПММ), модифицированный хромогенным соединением [2].

Для проведения анализа этап пробоподготовки не требовался т. к. pH пробы соответствовал требованиям методики (диапазон pH 4–7) [3]. В эксперименте отбирали 10 мл пробы, помещали в нее модифицированную ПММ комплексом ртути (II) с дифенилкарбазоном и перемешивали в течение 15 минут. Матрицу, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли светопоглощение при 550 нм на приборе Shimadzu UV-2600. Аналогично проводилось определение хлорид-ионов в модельных растворах с заданным их содержанием.

Концентрацию рассчитывали, исходя из градуировочного графика, построенного в диапазоне концентраций ионов хлора от 0 до 50 мг/дм³ с использованием стандартных растворов.

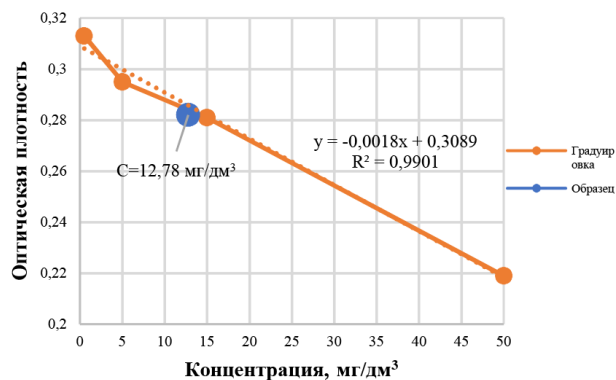


Рис. 2. Градуировочный график $D = f(C)$ при длине волны 550 нм с исследуемым раствором

Выводы

1. В результате разрушения иммобилизованного в ПММ комплекса Hg(II) с дифенилкарбазоном под действием хлорид-ионов методом твердофазной спектрофотометрии определена концентрация хлорид-ионов в пластовой воде.

2. Уравнение градуировочной зависимости имеет вид: $A_{550} = 0,3089 - 0,0018 C_{Cl^-}$ ($r = 0,9901$),

где C_{Cl^-} – концентрация хлорид-иона, мг/дм³. Диапазон линейности градуировочной зависимости составляет 0,5–50 мг/дм³.

3. Содержание хлоридов в пластовой воде составила 12,78 мг/дм³, что соответствует допустимой минерализации. Количество хлорид-ионов в модельном растворе $C_1(Cl) = 20,00$ мг/дм³, $C_2(Cl) = 20,05$ мг/дм³; относительная погрешность измерения $\delta = 0,25$ %.

Список литературы

1. Ягафаров А. К. Геология и разработка нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: Учебное пособие. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – 427 с.
2. Гавриленко Н. А., Мокроусов Г. М., Джиганская О. В. // Журнал аналитической химии, 2004. – Т. 59. – № 9. – С. 871–874.
3. Патент № 2721559(13), 2020 г. (Российская Федерация). Способ определения хлорорганических соединений в нефти. (Хачковский А. В., Ермолаев Я. Е., Гавриленко М. А.)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ Leu–Phe И Leu–Leu НА ХИРАЛЬНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНИДИНА

Я. А. Климова, А. С. Барашкова, Е. Н. Решетова, Л. Д. Аснин

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры «Химия и биотехнология» Л. Д. Аснин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, yana-klimova-1995@mail.ru

¹Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Дипептиды применяются в фармацевтической промышленности как полупродукты синтеза лекарственных препаратов и являются биомаркерами для отслеживания процессов, происходящих в организме [1]. В клиническом анализе может возникнуть необходимость разделения рацемических смесей [2]. Наиболее популярным методом решения данной задачи является хиральная высокоэффективная жидкостная хроматография, которая хорошо себя зарекомендовала как для аналитических, так и препаративных целей. Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) на основе производных хининовых алкалоидов проявили себя в качестве эффективных хроматографических адсорбентов для разделения энантиомеров различных амфолитных соединений [3]. Цель работы – изучить закономерности разделения энантиомеров дипептидов на новых хиральных ионообменниках, которые

представляют собой привитые к силикагелю аддукты хинидина (QD) с дипептидами: QD – L–Leu–L–Ala и QD – L–Ala–L–Leu.

Эксперименты выполняли на жидкостных хроматографах LC20AD-XR и Agilent 1100. Размеры хроматографических колонок – 150×3,0 мм, диаметр частиц сорбента – 3 мкм. Экспериментальные данные получали при температуре 25 °С, объем проб составлял 2 мкл. В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали смеси вода-метанол, модифицированные ацетатом аммония (0,0002 М), с разным содержанием метанола (0–100 % об. MeOH).

Исследовалось влияние состава растворителя на удерживание и разделение энантиомеров дипептидов. Все дипептиды на обеих колонках характеризуются убывающей зависимостью фактора удерживания (k) от объемной доли метанола (ϕ), кроме энантиомерной пары LL/DD

Leu–Leu, у которой зависимость проходит через слабо выраженный максимум и далее падает. Такое поведение для L–Leu–L–Leu и D–Leu–D–Leu обусловлено особенностями адсорбционного взаимодействия.

Данные ХНФ во всём диапазоне концентраций метанола в растворителе проявляют высокую селективность (α) по отношению к паре LL/DD обоих дипептидов, тогда как энантиомерные пары LD/DL не могут быть разделены. Сильнее удерживаются стереоизомеры DD. Факторы удерживания LL-дипептидов близки к факторам удерживания пары LD/DL и начинают отличаться при переходе к ПФ с низким содержанием MeOH (0–20 % об.). Порядок вы-

хода стереоизомеров одинаковый на обеих ХНФ и отличается только при элюировании чистой водой. Колонка с привитым QD–L–Leu–L–Ala характеризуется несколько большими значениями k . Таким образом, позиционная изомерия катионообменного центра (Leu–Ala/Ala–Leu) не влияет на порядок элюирования и не оказывает существенного влияния на хроматографическое поведение дипептидов. Можно сделать вывод, что центром хирального распознавания служит хинидиновый фрагмент, а дипептидный заместитель играет только вспомогательную роль.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-26007.

Список литературы

1. Apostolopoulos V., Bojarska J., Chai T. T., El-nagdy S., Kaczmarek K., Matsoukas J., Toth I. // *Molecules*, 2021. – V. 26. – № 2. – P. 430.
2. Calcaterra A., D'Acquarica I. // *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018. – V. 147. – P. 323–340.
3. Zhang T., Holder E., Franco P., Lindner W. // *J. Chromatogr. A.*, 2014. – V. 1363. – P. 191–199.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ АСПЕКТОВ АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СКОРОСТЬ ФОТОИНИЦИИРУЕМОГО ГОМОЛИЗА

Е. С. Ковальская

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, esk42@tpu.ru

Актуальной задачей современной онкологии является создание кислородонезависимой фотодинамической терапии (ФДТ). Одна из стратегий предполагает использование органических соединений с лабильными связями, которые непосредственно станут источником активных радикалов [1].

Нами проводятся исследования возможности применения в качестве фотоактивных соединений в ФДТ алкилированных вердазильных радикалов (AlkVZ). При облучении светом AlkVZ распадаются с образованием вердазильного и алкильного радикалов [2].

Применение полученных нами ранее веществ в ФДТ ограничивала их крайне низкая водорастворимость [2], поэтому нами был разработан подход для введения гликозидного фрагмента в структуру AlkVZ, осуществленного посредством катализируемого медью азид-ал-

кинового циклоприсоединения. При этом было рассмотрено два различных варианта положения хромофорной и связующей групп.

При исследовании углеводных производных в качестве агентов для ФДТ было выяснено, что не все они одинаково эффективно подвергаются фотоинициируемому гомолизу, в связи с чем перед нами возникла задача выяснить, какое влияние оказывает положение и природа заместителей в молекуле AlkVZ на протекание данного процесса.

Нами были синтезированы два AlkVZ, рассматривающих положение хромофорной группы как в углерод-центрированном **1**, так и в вердазильном радикалах **4**, а также несколько производных этих соединений, имитирующих присоединение некой сольбилизирующей группы по реакции Соногашира **2** и **5** или по клик-реакции CuAAC **3** и **6**.

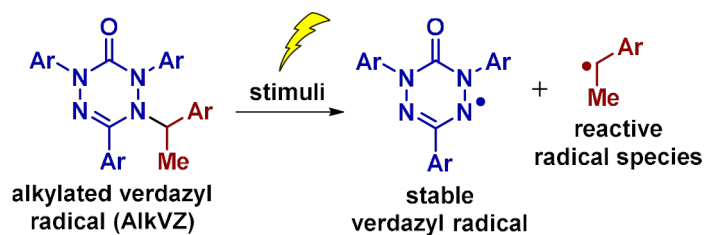


Рис. 1. Фотоиницируемый гомолиз алкилвердазилов

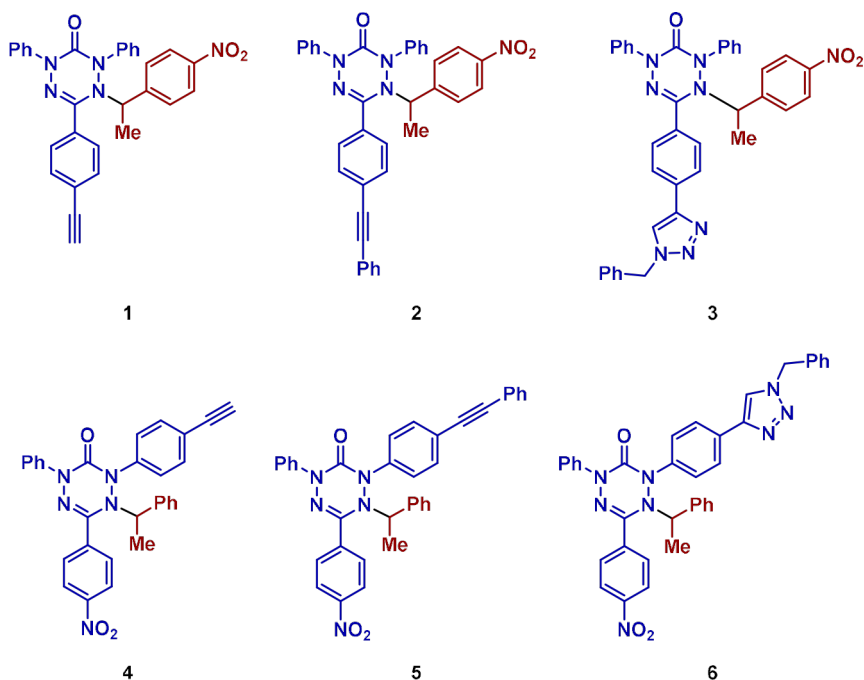


Рис. 2. Структуры исследуемых AlkVZ 1-6

Для оценки эффективности генерации радикалов тем или иным производным **1–6** нами была исследована кинетика фотогомолиза связи C–N в полученных соединениях под LED 395 нм. Изменение концентрации радикала контролировалось с помощью спектрометра электронного парамагнитного резонанса.

В результате работы были оценены константы скорости (k_d) каждого процесса и сделаны выводы о влиянии природы и положения заместителей на его протекание. Так, было показано, что расположение хромофорной группы в вердазильном радикале значительно снижает выход

радикалов, т. е. потенциальную эффективность препаратов. Также было выяснено, что наличие триазольного фрагмента в структуре AlkVZ оказывает крайне негативное влияние на скорость гомолиза и выход радикалов.

Таким образом, работа станет основой для дальнейших исследований алкилированных вердазильных радикалов и возможностей их применения в фотодинамической терапии.

Исследование выполнено при поддержке гранта ГЗ «Наука», Наука базовая фундаментальная, 20.0056.ГЗБ.2021.

Список литературы

1. Sai D. L., Lee J., Nguyen D. L. et al. // *Exp. Mol. Med.*, 2021. – 53. – 4. – 495–504.
2. Votkina D. E., Plotnikov E. V., Petunin P. V. et al. // *Mol. Pharmaceutics*, 2022. – 19. – 1. – 354–357.

КИНЕТИКА ГОМОЛИЗА СВЯЗИ C–N В АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛАХ

Ю. А. Колесникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, yak35@tpu.ru

Исследования последних лет в области стабильных радикалов открывают всё больше возможностей для применения этих уникальных по своим свойствам веществ в различных сферах химической технологии, медицины и материаловедения [1]. В своё время открытие методов, позволяющих контролировать высвобождение радикальных частиц, совершило революцию в области контролируемой радикальной полимеризации, а сейчас активно развивается в сфере таргетной медицины и онкотераностики [2]. Процесс образования радикальных частиц происходит под действием внешних стимулов (например, нагрев или облучение) на вещество-предшественник. Одним из наиболее известных классов веществ, применяемых для контролируемой генерации радикалов, являются алкоксиамины. Реакции гомолиза связи C–ON под действием тепла хорошо изучены: для них описано влияние стерических и электронных эффектов, полярности и эффектов стабилизации, а также даны количественные оценки каждого конкретного эффекта на изменение скорости реакции [3].

В свою очередь вердазильные радикалы представляют собой класс стабильных радикалов, обладающих не менее высокими показателями стабильности нитроксильными. Однако для них подобные критерии изучены лишь на ограниченном ряду соединений [4].

Ранее для трех примеров соединений были определены такие важные параметры как энергия активации (E_a) и частотный фактор (A_a) процесса, но такого малого ряда соединений явно

недостаточно для выведения глобальной предсказательной модели. Кроме того, в работе не был проведен анализ реакции гомолиза на наличие скрытых побочных реакций, которые могут искажать результаты экспериментов. Нами был проведен эксперимент на идентичных соединениях в аналогичных условиях, в увеличенном диапазоне температур, используемых для построения графика Аррениуса как в сторону больших, так и меньших значений. Несмотря на то, что мы получили сходимость данных в том же температурном диапазоне, использованном ранее [5], мы обнаружили отклонения от линейности на графике Аррениуса в области высоких температур, что может быть объяснено, в первую очередь, за счет протекания побочных реакций. При этом, если использовать только низкотемпературную часть экспериментов (до 110 °C), то происходит существенный рост предэкспоненциального коэффициента (на два порядка) с одновременным ростом энергии активации реакции на 10 кДж/моль. Так как в ходе реакции оценивается именно концентрация радикала, а не исходного вещества, то нами рассмотрены две основные побочные реакции: разложение исходного алкилвердазила до нерадикальных частиц и деградация образующегося стабильного радикала под действием температур. Все это привело к необходимости построения математических моделей, учитывающих побочные реакции разложения с учетом того факта, что порядок этих побочных реакций остается неизвестным. Результаты анализа этих реакций подробно будут представлены в докладе.

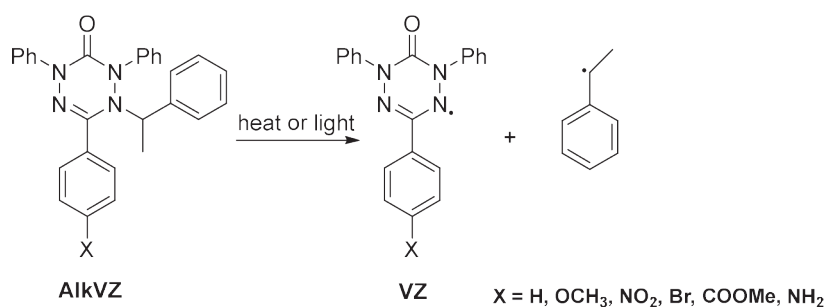


Схема 1. Фотоиницируемый гомолиз алкилвердазилов

Список литературы

1. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of OddElectron Compounds* / Ed. R. Hicks. Wiley, John & Sons, Inc., 2010. – 606 p.
2. Matyjaszewski K. et.al., *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. Progress in Polymer Science*, 2007. – 32 (1). – 93–146.
3. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S.; Tordo, P. *Macromolecules*, 2005. – 38. – 2638–2650.
4. C. W. Johnston, T. R. Schwantje, M. J. Ferguson, R. McDonald and R. G. Hicks, *Chem. Commun.*, 2014. – 50. – 12542.
5. Votkina, D. E., Petunin, P. V., Trusova, M. E., Postnikov, P. S., Audran, G., Marque, S. R., *Kinetic investigation of thermal and photoinduced homolysis of alkylated verdazyls // Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. – V. 22. – № 38. – P. 21881–21887.

НАНОФОСФИДЫ ПАЛЛАДИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНДИОЛОВ

Т. А. Корнаухова, Е. А. Миленькая, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов

Научный руководитель - д.х.н., профессор Л. Б. Белых

Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1, tt.t.sava.ttt.novich@mail.ru

Хемоселективное гидрирование ацетиленовых соединений до моноенов, а также селективное восстановление кратных связей в присутствии других функциональных групп представляют особый научный и практический интерес. К одному из таких процессов относится гидрирование бутин-2-диола-1,4 (BYD) до цис-бутен-2-диола-1,4 (BED), который является прекурсором в производстве противоэпилептических препаратов, пестицидов, например, эндосульфана, дигидрофурана, а также витаминов В6, А. Мировое производство BED достигает около 5000 т/год [1]. Однако в ходе полугидрирования бутин-2-диола-1,4 до бутен-2-диола-1,4, наряду с насыщением BED до бутандиола-1,4, в зависимости от катализатора и условия проведения реакции в реакционной системе образуется целый ряд побочных продуктов: *цис*- и *транс*-критиловый спирт, *н*-масляный альдегид, *н*-бутанол, γ -оксимасляный альдегид, гидрокси-тетрагидрофуран, бутан и ацеталь, образующийся при конденсации γ -гидроксипутиральдегида и бутандиола-1,4. Никелевым катализаторам присуще полное гидрирование BYD до бутандиола-1,4. Палладиевые катализаторы обладают более высокой активностью, чем никелевые, но для достижения селективности по BED > 60 % необходимо введение модификаторов [1]. Поэтому разработка эффективных катализаторов получения бутен-2-диола-1,4 остается важной задачей.

Новым направлением в «одноатомном» катализе является получение и изучение свойств

фосфидов переходных металлов [2, 3]. В зависимости от стехиометрии компонентов фосфиды металлов образуют различные кристаллические структуры. При этом включение *p*-элемента в структуру металла позволяет нужным образом регулировать геометрическое расположение атомов металла, создавая изолированные атомы или ансамбли.

Целью данной работы явилось исследование свойств кристаллических фосфидов палладия, нанесенных на цеолитный носитель, в полугидрировании бутин-2-диола-1,4 в мягких условиях.

Образцы катализаторов получали восстановлением $\text{Pd}(\text{acac})_2$ водородом в присутствии носителя (цеолит Na-ZSM-5, MCM-41) и элементного фосфора в среде ДМФА и последующем прокаливании при 400 °С в инертной атмосфере (Pd-P/ZSM-5(1)) или нанесением из коллоидного раствора (Pd-P/ZSM-5(2)).

В присутствии немодифицированных Pd - катализаторов, независимо от размеров частиц, кинетические закономерности гидрирования BYD близки: скорость гидрирования тройной связи была меньше скорости образующейся олефиновой связи в 5–6 раз, например для циглеровской системы $\alpha(\text{C}\equiv\text{C}) = 14 \text{ мин}^{-1}$, $\alpha(\text{C}=\text{C}) = 83 \text{ мин}^{-1}$. Поэтому наряду с термодинамическим фактором большой вклад в снижение селективности по моноену вносит и кинетический фактор. Средняя частота оборотов для нанесенных катализаторов составляла 30 мин^{-1} при 50 °С и давлении водорода 2 атм. Селективность по BED

не превышает 73–80 % при 96–98 % конверсии алкиндиола. В зависимости от соотношения P: Pd, условий формирования и природы носителя введение в состав палладиевого катализатора фосфора изменяет свойства. При использовании Pd-P частиц в виде твердых растворов фосфора в палладии наиболее активные в гидрировании бутин-2-диола-1,4 катализаторы находятся в квазиаморфном состоянии. Наибольшая частота оборотов реакции достигает 320 мин⁻¹. Из кристаллических фосфидов палладия более эффективным является смесь кристаллических фосфидов, образующихся при отношении P: Pd = 1. Под действием этих катализаторов частота

оборотов достигает 376 мин⁻¹. Рост частоты оборотов реакции и изменение кинетических закономерностей (близость соотношения скоростей гидрирования тройной и двойной связей) указывают на то, что для формирования эффективных катализаторов гидрирования BYD необходимо регулировать размер ансамбля, т.е. получать так называемые «одноатомные» катализаторы или находящиеся в квазиаморфном состоянии.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых № 091-22-312.

Список литературы

1. Kundr M., Sultan B. B. M., Ng D., Wang Y., Alexander D. L. J., Nguyen X., Xie Z., Hornung C. H. // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2020. – Vol. 154. – P. 108018.
2. Скрипов Н. И., Белых Л. Б., Стеренчук Т. П., Корнаухова Т. А., Миленская Е. А., Шмидт Ф. К. // *Кинетика и катализ*, 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 223–233.
3. Liu Y., McCue A. J., Li D. // *ACS Catalysis*, 2021. – Vol. 11. – № 15. – P. 9102–9127.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А. В. Косач

Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. З. Сафиева

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, anna.kosach57@mail.ru

Асфальтены – высокомолекулярные полициклические компоненты нефтяных дисперсных систем (НДС) – существуют в виде дисперсных частиц, размеры которых определяются как составом дисперсионной среды, так и изменением внешних условий – давления, температуры. Возможное выпадение асфальтенов в осадок приводит к осложнению осуществления различных технологических процессов [1].

Исследовались четыре образца, три из которых можно отнести к малоконцентрированным НДС по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ: содержание асфальтенов от 1,8 до 2,9 и смол от 13,0 до 13,6, масс. %, а один – к высококонцентрированным НДС с содержанием асфальтенов 3,7 и смол 28,9, масс. %. В данной работе использовался прибор, оборудованный оптическим датчиком в БИК-области, который сканирует профиль осаждения дисперсных частиц. Исследования проводились согласно ме-

тодике ASTM D7061-17, разработанной для оценки устойчивости НДС [2]. Растворы приготовлены в толуоле (соотношение исследуемый образец:толуол 1 : 3 и 1 : 10 масс.), и произведены оптические измерения в течение 45 и 300 минут.

Получены графики, отражающие изменения коэффициента пропускания света для четырех образцов в двух сериях для исследуемых разбавлений нефтей толуолом 1 : 3 (рис. 1) и 1 : 10 (рис. 2).

Для анализа характера изменения коэффициента пропускания от времени были построены графики для образцов малоконцентрированной и высококонцентрированной НДС (рис. 3).

При анализе кривых пропускания света было выделено три области для малоконцентрированной НДС и две области для высококонцентрированной НДС по интенсивности протекания процесса осаждения. Показано, что для исследуемых образцов существует индукцион-

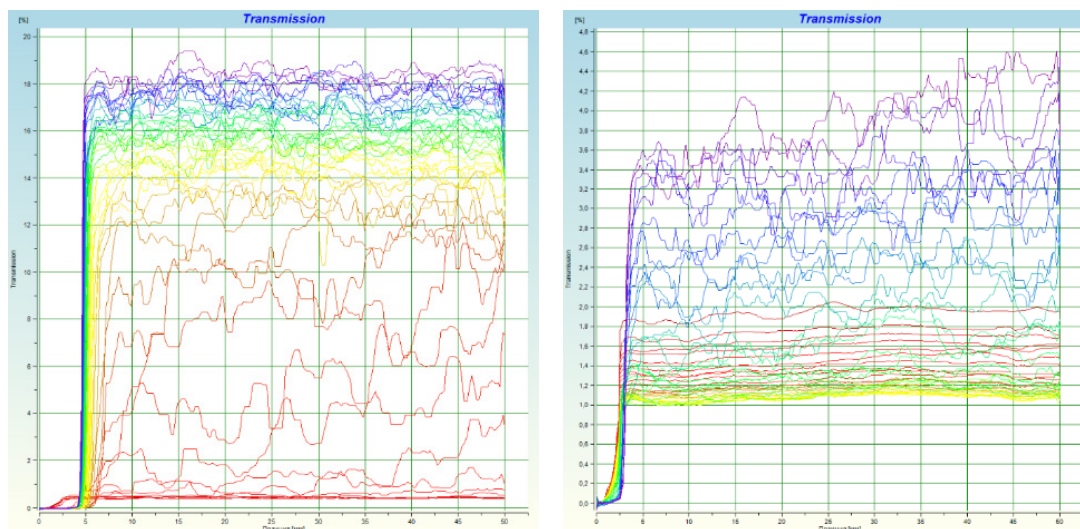


Рис. 1. Изменение коэффициента пропускания света малоцентрированной и высоконцентрированной НДС

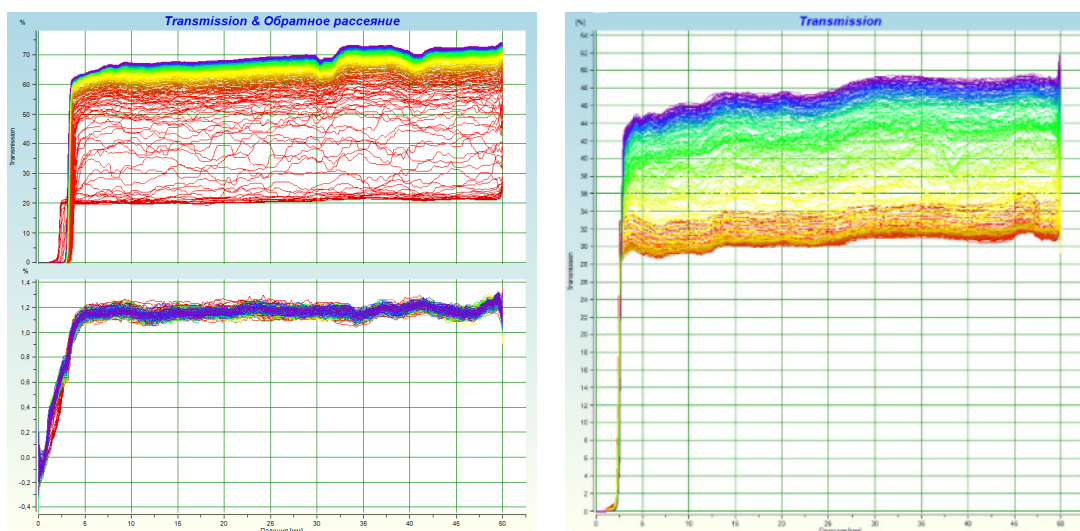


Рис. 2. Изменение коэффициента пропускания света для малоцентрированной и высоконцентрированной НДС

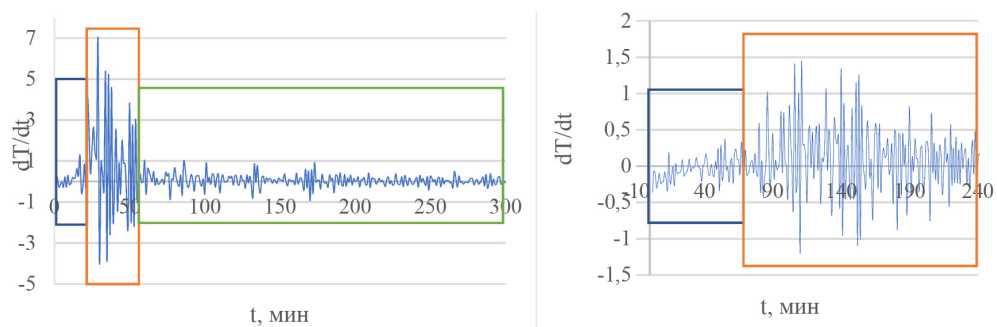


Рис. 3. Изменение коэффициента пропускания от времени

ный период, зависящий от типа НДС и кратности разбавления толуолом. Предполагается, что в индукционном периоде процесс агрегации асфальтенов контролируется диффузией, и со временем процесс переходит в область, контроли-

руемую самой реакцией агрегации, что говорит о необходимости учитывания данных механизмов агрегации при совершенствовании методик экспресс-анализа устойчивости НДС.

Список литературы

1. Balestrin L. B., Loh W. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020. – Vol. 31. – № 2. – P. 230–243.
2. ASTM D7061-17. *Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device*.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ IN SITU КАК НОВЫЙ МЕТОД КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

П. К. Криволапенко

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В. П. Тугульдурова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, kpk36@mail.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния – один из самых распространенных методов анализа, используемых для определения качественного и количественного состава твердых образцов, чаще всего минералов. Также находит применение в медицине, биологии, анализе пищевых продуктов, медицинских препаратов, композиционных и керамических материалов и пр. Однако использование метода для кинетического исследования органических реакций, протекающих в растворе, не развито, но перспективно за счет прозрачности воды в КР-спектрах. Поэтому целью настоящей работы была разработка методики кинетических исследований органических реакций в водном растворе методом КР-спектроскопии *in situ*.

Разработку методики проводили для реакции конденсации глиоксалевого кислоты и карбамида с образованием аллантаина (рис. 1) в водном растворе [1] с помощью КР-спектрометра iHR SP320 (Horiba Scientific, Япония) с погружным зондом [2] и длиной волны излучения 785 нм в режиме *in situ*.

Аллантаин – значимое во многих сферах жизни человека соединение [3], но процесс его промышленного синтеза еще малоизучен из-за сложностей, связанных с экспериментальным исполнением.

Разработанная методика позволила получить набор КР-спектров реакционной смеси в зависимости от времени (рис. 2).

Как видно из рис. 2 основными сигналами являются сигналы, относящиеся к собственным сигналам зонда (300, 789 и 1354 см⁻¹), перекрывающие все возможные сигналы от других участников реакции. Исключением является сигнал валентных колебаний связи C–N в области 1003 см⁻¹, принадлежащих карбамиду. Собственный сигнал зонда при 789 см⁻¹ выбран в качестве внутреннего стандарта. Калибровочная зависимость построена для отношения интенсивности сигнала карбамида (1003 см⁻¹) к интенсивности собственного сигнала зонда (789 см⁻¹) в зависимости от концентрации карбамида в диапазоне от 0,25 М до 2 М. Коэффициент корреляции составил 0,9994.

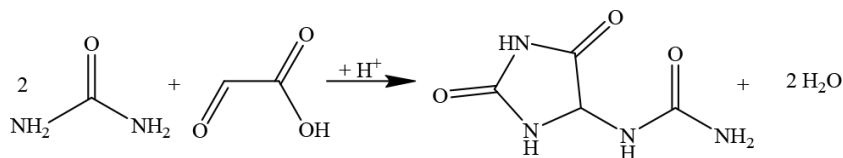


Рис. 1. Конденсация глиоксалевого кислоты и карбамида с образованием аллантаина

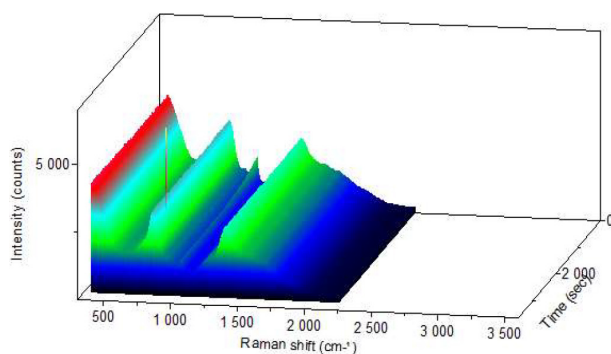


Рис. 2. Детектируемые во времени КР-спектры реакции образования аллантаина

Разработанный подход и полученная корреляционная зависимость позволили получить кинетические кривые расхода реагента (карбамида) в реакции с глиоксальной кислотой в водном растворе с образованием аллантаина при комнатной температуре (рис. 3).

Разработанный метод аналитического контроля скорости протекания реакции синтеза аллантаина методом КР-спектроскопии *in situ*

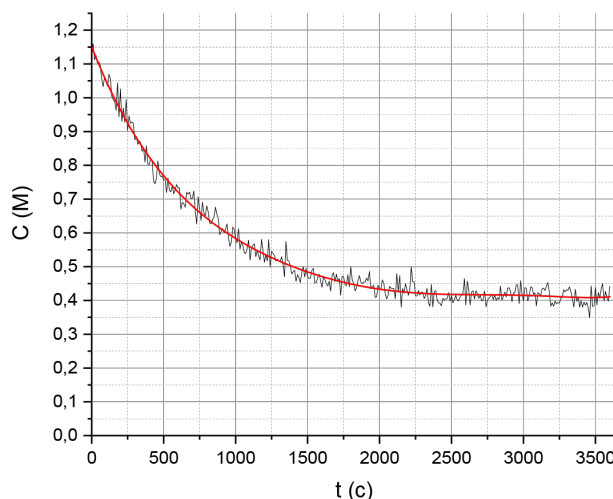


Рис. 3. Кинетическая кривая расхода карбамида в ходе реакции

станет основой для кинетических исследований процессов такого рода.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. CN Patent 102617476, 2012.
2. US Patent 6977729 B2 G01N 21/00, 2005.
3. L. Fox, C. Gradle, A. Dee, J. Dairy Sci., 2006. – 89. – 2539.

РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛЬДОНИЯ И L-КАРНИТИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. П. Крюковский

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШПР Г. Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, asmint@mail2000.ru

L-карнитин чаще используют название, как витамин ВТ или витамин В11, родственное витаминам группы В. Несмотря на то, что это природное вещество и синтезируется, находится в организме человека в достаточном объеме, но его все же в литературе описывают как витаминоподобное вещество. L-карнитин отвечает за метаболические процессы, обеспечивает активность кофермента А и применяется при серьезных заболеваниях почек, требующих гемодиализа. Мельдоний относится к классу четвертичных производных гидразина и используется в комплексной терапии сердечной недостаточности, инфаркта миокарда, атеросклероза и диабета. Установлено, что прием мельдония во время

тренировок способствует повышению выносливости, сокращает период восстановления после физических нагрузок, активирует функции центральной нервной системы.

Использование современных инструментальных методов (спектрофотометрия, хроматография во всех ее вариантов) для контроля мельдония и L-карнитина имеют ряд своих недостатков: длительная пробоподготовка, высокие трудозатраты, а также дороговизна приборов и реактивов. В последнее время довольно часто аналитики для определения лекарственных веществ используют метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) благодаря его привлекательных преимуществ: высокая чув-

ствительность при определении органических веществ, не сложная подготовка проб с использованием «мягкого» озоления, доступный по цене вольтамперометрический анализатор и использования минимального количества реактивов.

Целью работы являлось оценка возможно вольтамперометрического определения исследуемых органических веществ и разработка способа пробоподготовки биологических сред (сыворотка крови, моча) для совместного определения мельдония и L-карнитина.

Ранее в наших работах показана возможность их электрохимического окисления на различных углеродсодержащих электродах с применение металлических (золота и меди), а также органического (арендиазоний тозилат с заместителем –COOH) модификаторами. Электрохимические исследования проводили на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН 9,2). Проведен расчет предела обнаружения мельдония ($C_{min,p}$) с применением критерия Кайзера и составляет 0,005 мкг/см³. По градуировочной зависимости нами проведена оценка линейного диапазона определяемых содержаний от 0,01 до 400 мкг/см³. Содержание определяемых органических веществ оценивали по высоте анодного сигнала, полученного в диапазоне потенциалов электроокисления от +0,0 до +1,2 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

При разработке способа пробоподготовки биологических сред (сыворотка крови, моча) для совместного определения мельдония и L-карнитина изучено влияние сопутствующих компонентов органической матрицы на аналитический сигнал определяемых соединений, ко-

торые являются электрохимически активными и могут содержаться в исследуемых объектах. Показано, что стократный избыток ряда элементов, таких как свинец, медь, ртуть, мышьяк и др., а также некоторых органических соединений не оказывают влияния на высоту аналитического сигнала электроокисления определяемых аналитов в установленных оптимальных условиях проведения электродного процесса.

Мешающее влияние оказывает мочева кислота и белковые соединения. Для их устранения использовали кислотный гидролиз 0,1 М HCl с последующим осаждением белка щавелевой кислотой.

Таким образом, при проведении исследований нами выявлены основные закономерности поведения мельдония и L-карнитина при их вольтамперометрическом определении. Предложен способ пробоподготовки биологических сред (мочи и сыворотки крови) для дальнейшего вольтамперометрического определения органических веществ. В результате полученный алгоритм проведения пробоподготовки позволяет проводить анализ проб в течении 30 минут, что значительно сократило время. Проверку правильности проводили методом «введено-найде-но». Расширен линейный диапазон определяемых концентраций при вольтамперометрическом определении мельдония и L-карнитина на модифицированном арендиазонием золото-графитовом электроде, что позволило применить данный подход для анализа биологических жидкостей. Погрешность определения мельдония и L-карнитина составляла 17 %, что позволяет значительно расширить возможности метода и улучшить основные метрологические показатели.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К. Я. Кузнецова¹, О. Д. Якурнова¹, Ю. С. Петрова¹, А. В. Пестов^{1,2}, Л. К. Неудачина¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. С. Петрова

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Россия, г. Екатеринбург

²Институт органического синтеза УрО РАН
Россия, г. Екатеринбург, lopunova.97@mail.ru

Палладий и золото благодаря своим уникальным свойствам, широко применяются в промышленности. Низкое содержание данных металлов на фоне сопутствующих макро-

компонентов, а именно переходных металлов предполагает использование на стадии пробоподготовки различных методов разделения и концентрирования.

Для селективного извлечения ионов Au(III) и Pd(II) из растворов различного состава значительный интерес представляют сорбенты, содержащие донорные атомы азота. Такие материалы способны извлекать целевые компоненты как за счет комплексообразования, так и за счет ионного обмена с участием анионных хлоридных комплексов ионов благородных металлов.

Цель работы – исследование сорбции ионов Pd(II) и Au(III) из многокомпонентных растворов сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-дибромметилбензолом. Синтез и идентификация исследуемого материала осуществлялись в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. Пестова А. В.

Сорбцию ионов Au(III) исследовали из многокомпонентных солянокислых растворов, содержащих ионы Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) методом ограниченного объема в интервале pH 1,0–3,0, а также из 1, 2 и 3 моль/дм³ растворов HCl. В конические колбы вносили навески сшитого поливинилимидазола массой 0,0200 г и помещали по 50,0 см³ раствора, содержащего исследуемые ионы металлов в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Значения pH растворов контролировали с помощью иономера И-160МИ. По истечении 5 суток контакта фаз, сорбент отделяли на фильтре «синяя лента». Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции измеряли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Solaar M6. Аналогично изучали сорбцию ионов Pd(II) из солянокислых растворов в интервале pH 1,0–5,0, а также из 1, 2 и 3 моль/дм³ растворов HCl.

Показано, что сшитый поливинилимидазол селективно извлекает ионы золота (III) в интервале кислотности среды 1,0–3,0. При этом достигается сорбция золота (III) равная 0,26 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 88 %. При этом сорбция переходных металлов практически полностью подавляется.

Аналогичные закономерности влияния кислотности раствора на сорбцию получены для палладия (II). Сорбент селективно извлекает

рассматриваемые ионы в интервале pH 1,0–4,0. Сорбция сопутствующих ионов металлов практически полностью подавляется.

По полученным данным рассчитывали значения коэффициентов селективности $K_{Pd(II)/Cd(II)}$ и $K_{Au(III)/Cd(II)}$ поливинилимидазола (таблица 1).

Таблица 1. Коэффициенты селективности сорбции золота (III) и палладия (II) по отношению к сопутствующим ионам металлов сорбентом на основе поливинилимидазола

Кислотность	$K_{Pd(II)/Cd(II)}$	$K_{Au(III)/Cd(II)}$
3 моль/дм ³ HCl	2,882	0,80
2 моль/дм ³ HCl	4,832	1,18
1 моль/дм ³ HCl	17,19	1,35
pH 1,0	328,3	25,5
pH 2,0	$>> 10^3$	66,9
pH 3,0	6084	584
pH 4,0	500,7	–
pH 5,0	70,82	–

Десорбцию ионов палладия (II) с поверхности сорбента проводили с использованием 3,5 моль/дм³ раствора HCl. Установлено, что при использовании данного регенеранта десорбция является количественной. Для количественной десорбции золота (III) с поверхности поливинилимидазола использовали два цикла десорбции 3,5 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты и 1 % раствором тиомочевина в 3 моль/дм³ HCl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. Н. Кузнецова, Е. Н. Колобова, Д. Ю. Герман

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, snk15@tpu.ru

Гликолевая кислота (ГК) широко применяется в различных отраслях промышленности (пищевой, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, в производстве косметических средств и биоразлагаемых полимеров).

Промышленные методы получения ГК характеризуются низкой селективностью по ГК, многостадийностью процессов выделения и очистки целевого продукта, а также трудоемким процессом отделения катализатора. Следовательно, существует необходимость в разработке новых методов получения ГК, базирующихся на принципах и подходах зеленой химии. И наиболее перспективными, в этом отношении, являются гетерогенно-каталитические методы. При этом реализация этих методов будет невозможна

без создания новых высокоэффективных каталитических систем и отработки режимов их эффективной работы. Последнее является целью настоящего исследования, а именно, выявление основных кинетических закономерностей окисления ЭГ на 1 % Pd–Au/Cs–HNO₃, полученном иммобилизацией золя на поверхности Сибунита, модифицированного HNO₃.

Для выявления оптимальных условий проведения процесса жидкофазного окисления ЭГ был проведен ряд кинетических исследований:

1. Влияние температуры ($T = 50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, Рис. 1а). Начальная скорость реакции увеличивается с повышением температуры. Энергии активации образования гликолевой и муравьиной

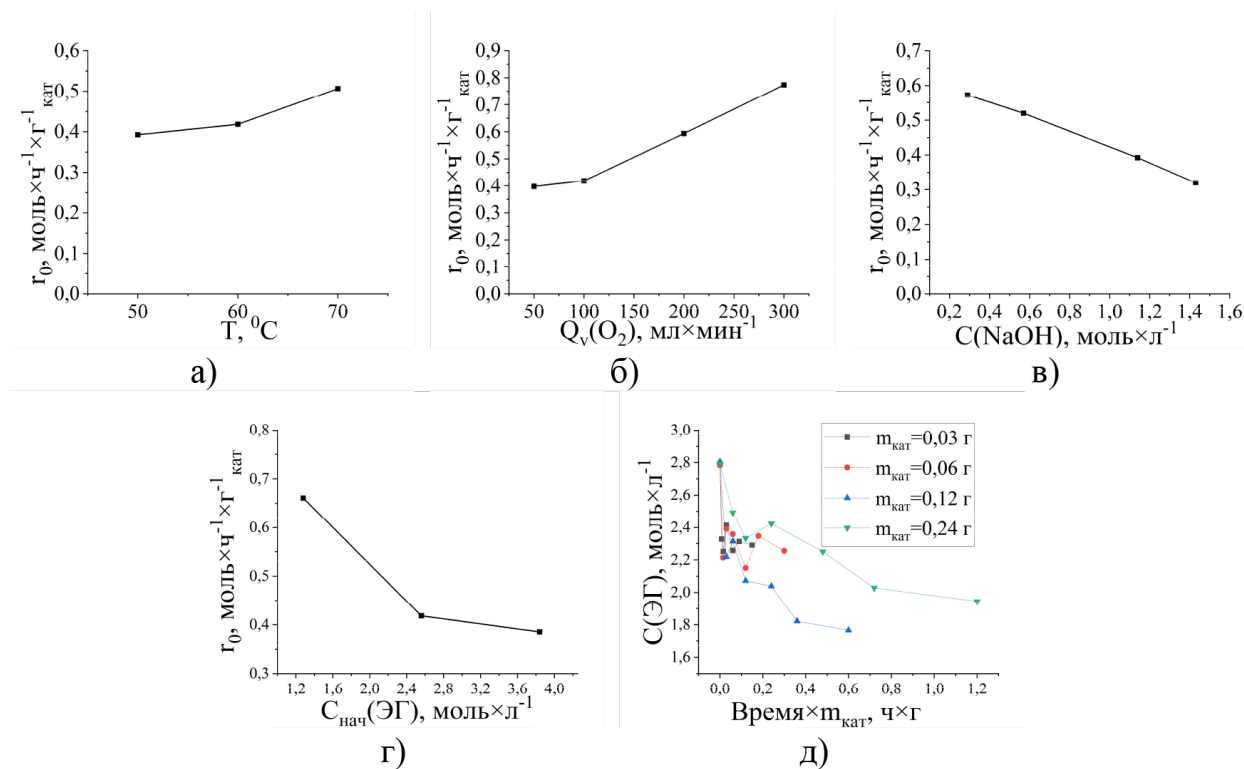


Рис. 1. Жидкофазное окисление ЭГ на 1 % Pd–Au/Cs–HNO₃ катализаторе. Начальные скорости образования продуктов окисления ЭГ в интервале 1–15 мин в зависимости от: (а) температуры, (б) расхода кислорода, (в) концентрации щелочи, (г) начальной концентрации ЭГ, (д) концентрация ЭГ как функция нормированного времени (время, умноженное на массу катализатора)

кислот составили 11 и 15 кДж/моль, соответственно.

2. Влияние расхода кислорода ($Q_v(O_2) = 50\text{--}300 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, Рис. 1б). Начальная скорость реакции возрастает с увеличением расхода кислорода, что обусловлено увеличением степени покрытия поверхности катализатора молекулами кислорода, вследствие этого увеличивается число элементарных актов между кислородом и ЭГ.

3. Влияние концентрации щелочи ($C(\text{NaOH}) = 0,29\text{--}1,43 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, Рис. 1в). Скорость реакции снижается с увеличением концентрации NaOH, вследствие конкурентной адсорбции OH-групп из основания с OH-группами из ЭГ.

4. Влияние начальной концентрации ЭГ ($C(\text{ЭГ}) = 1,28\text{--}3,84 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, Рис. 1г). Скорость окисления ЭГ непрерывно снижается с увеличением исходной концентрации ЭГ, что свидетельствует о более сильной адсорбции ЭГ на поверхности катализатора по сравнению с кислородом (Рис. 1б).

5. Влияние загрузки катализатора ($m_{\text{cat}} = 0,03\text{--}0,24 \text{ г}$, Рис. 1д). На основании представленных на Рис. 1д данных, можно выдвинуть предположение, что в исследуемых условиях практически не происходит дезактивации катализатора вследствие отсутствия доступной площади поверхности на количество ЭГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-13-20032.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ТОНКОГО СЛОЯ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

В. Д. Курбатова^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Медведев²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, v.kurbatova1@g.nsu.ru

Введение. В настоящее время масс-спектрометрия с индукционной плазмой (ИСП-МС) – это широко используемый метод количественного химического анализа различных объектов. Метод ИСП-МС позволяет контролировать количественное содержание большого числа определяемых элементов, обеспечивая их низкие пределы обнаружения (ПО). Дополнительно снизить ПО анализов можно с помощью предварительного концентрирования примесей. Стандартным методом ввода проб для ИСП-МС является пневматическое распыление растворов. Основным ограничением данного метода анализа концентратов микроэлементов является необходимость их значительного разбавления. Это приводит к снижению аналитического сигнала, увеличению вклада контрольного опыта и ухудшению ПО анализов. По этой причине актуально развитие альтернативных способов пробоподготовки и введения проб в ИСП.

Теоретическая часть. В работах [1–3] были предложены методики анализа веществ высокой чистоты (кадмий, теллур, ртуть и т. д.) с предварительным концентрированием примесей с ис-

пользованием метода тонкого слоя при искровой масс-спектрометрии (ИМС). Метод тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на твердой подложке высокой чистоты и дальнейшем анализе сухого остатка пробы. Метод ИМС труднодоступен и наиболее подходящим методом для анализа концентратов примесей методом тонкого слоя является ИСП-МС с лазерной абляцией (ЛА). Обычно ЛА используют при анализе твердых проб, например геологических, биологических, керамики, металлов и т. д.

Методика эксперимента. Навески образца диоксида германия массой ~250 мг растворяли в 3 мл специально очищенной соляной кислоты, в термостате при температуре 80 °С. Отгонку основы пробы (германия) проводили в виде тетрахлорида германия выпариванием раствора досуха при 60 °С. После выпаривания сухой остаток концентрата примесей переводили в 0,01 мл раствора 0,5 М азотной кислоты с внутренним стандартом. Полученный раствор переносили на предварительно очищенную подложку из кремния марки КДБ чистотой 99,9999 % и проводили

выпаривание в чистом боксе, подключенном к вытяжной вентиляции с очисткой воздуха, под ИК лампой. Сухой остаток пробы, оставшийся на подготовленном участке поверхности, анализировали методом ЛА-ИСП-МС. При выбранных условиях лазерного излучения проводили отбор сухого остатка пробы, поток гелия переносил материал пробы в ИСП, где происходило его испарение, атомизация и ионизация.

Результаты и их обсуждение. Установлена максимальная концентрация германия, достигаемая в растворах концентратов примесей после отгонки основы пробы. Изучено влияние параметров лазерного пробоотбора: плотности энергии ЛА и скорости сканирования поверхности пробы на величину сигналов аналитов и эффек-

тивность пробоотбора, выбраны оптимальные значения этих параметров. Проведена оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-ИСП-МС на примере анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей. Показано, что предложенный способ анализа методом тонкого слоя позволяет значительно снизить ПО аналитов по сравнению с ИСП-МС анализом с пневматическим распылением растворов и обеспечивает возможность контроля состава германия чистотой 7N.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Список литературы

1. Сапрыкин А. И. и др. // Журн. аналит. химии, 1983. – Т. 38. – № 7. – С. 1238–1242.
2. Шелпакова И. Р. и др. // Журн. аналит. химии, 1983. – Т. 38. – № 4. – С. 581–585.
3. Чанышева Т. А. и др. // Журн. аналит. химии, 1983. – Т. 38. – № 6. – С. 979–983.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРМОНА ПРЕДНИЗОНА

М. В. Липских, А. А. Смазова

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР ТПУ Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, mvl20@tpu.ru

Преднизон – синтетический кортикостероид (Рис. 1), используемый в качестве иммунодепрессанта, а также для лечения некоторых воспалительных заболеваний, таких как астма, ревматоидный артрит, различные заболевания почек, в том числе нефритический синдром, умеренные аллергические реакции и в более высоких дозах применяется при некоторых видах рака. Основная роль преднизона заключается в

воздействии на иммунную систему, что приводит к подавлению воспалительных реакций [1].

Изучение окислительно-восстановительного поведения преднизона имеет большое значение для понимания действия гормона на организм человека, а также для изучения его взаимодействия с биологическими системами, в особенности взаимодействие преднизона с ДНК.

В данной работе для определения гормона использовали метод вольтамперометрии. Исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-lab. В качестве индикаторного использовали графитовый электрод, в качестве вспомогательного и электрода сравнения – хлоридсеребряные электроды (1М KCl). Вольтамперные кривые регистрировали в катодной области потенциалов в буферном растворе Бриттона-Робинсона. Перед каждым определением проводили предварительное барботирование

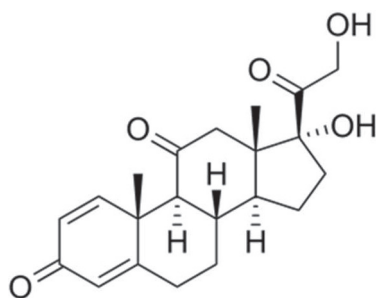


Рис. 1. Структурная формула гормона преднизона

фонового электролита газообразным азотом для удаления растворенного кислорода.

В данных условиях на выбранном электроде преднизон проявляет электрохимическую активность при потенциале $-1,3\text{В}$. При этом интенсивность сигнала и его положение значительно зависят от рН фонового электролита. Показано, что потенциал пика смещается в более положительную область при уменьшении рН раствора. Сильная зависимость потенциала пика от рН указывает на участие ионов водорода в электрохимическом процессе восстановления преднизона. При этом зависимость изменения потенциала пика от рН носит линейный характер с уравнением $E_p = 0,062\text{pH} + 0,829$ ($R^2 = 0,998$). Наиболее стабильный и выраженный сигнал с максимальной интенсивностью наблюдался в нейтральной среде при $\text{pH } 7,0 \pm 0,4$ (Рис. 2).

Известно, что в процессе восстановления кортизон восстанавливается до кортизола с участием двух электронов и двух протонов [3] (Рис. 3). В организме человека данный процесс

происходит за счет воздействия 11- β -гидроксистероиддегидрогеназы.

Таким образом, изучение электрохимических закономерностей поведения преднизона может являться модельной системой для более глубокого понимания воздействия гормона на организм человека.

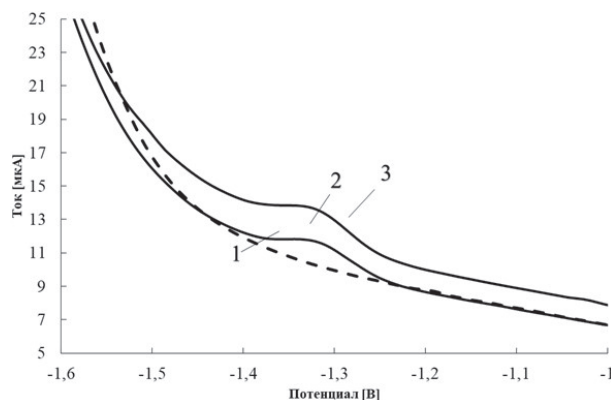


Рис. 2. Вольтамперограммы электровосстановления преднизона в буферном растворе Бриттона-Робинсона при $\text{pH } 7,0$; 1 — фоновый электролит, 2 — $C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 3 — $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

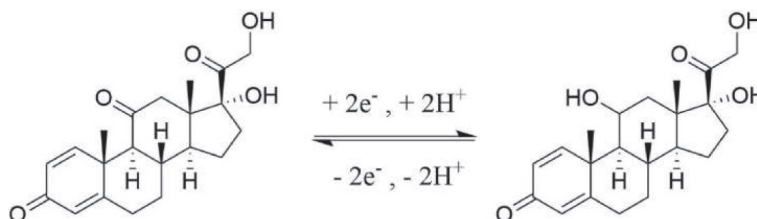


Рис. 3.

Список литературы

1. Wolfe G. I. et al. // *The Lancet Neurology*, 2019. — V. 18. — № 3. — P. 259–268.
2. Sahoo S., Satpati A. K. // *Biosensors and Bioelectronics: X*, 2022. — V. 10. — P. 100119.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ S-НИТРОЗОТИОЛОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Л. Н. Поскутова^{1,2}, Е. И. Короткова¹, J. Várek²

Научный руководитель — д.х.н., профессор, заведующий на правах кафедры ОХИ ТПУ Е. И. Короткова

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, loskutol@natur.cuni.cz

²Charles University, Faculty of Science, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry
Hlavova 2030/8, CZ-128 43 Prague 2, Czech Republic

Важная роль оксида азота (NO) заключается в регуляции физиологических механизмов и рефлексорных реакций в тканях и органах человека или животных. После того, как S-нитро-

зотиолы (RSNO) были идентифицированы как основные биологически важные участники реакций, способствующие продуцированию оксида азота [1], интерес к этим соединениям возрос.

Поэтому появилась необходимость разработки быстрого и точного метода для определения оксида азота.

Существует множество, в том числе электрохимических, методов анализа S-нитрозотиолов [2], однако для того, чтобы понять роль этих соединений в различных процессах организмах человека, важно разработать новый, более чувствительный метод, базируясь на «зелёной химии», без использования агрессивных растворителей и сред.

Электрохимические методы имеют неотъемлемые преимущества, такие как высокая чувствительность, короткое время определения, низкая стоимость, простота в эксплуатации и возможность миниатюризации. Всё перечисленное позволяет использовать современные электроаналитические методы в измерении S-нитрозотиолов.

В качестве модельного соединения, содержащего SNO-группу, было принято использовать Диазальд, структурная формула которого представлена на рисунке 1.

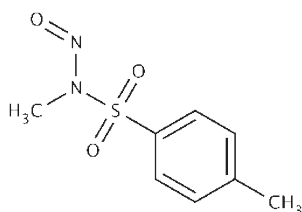


Рис. 1. Химическая структура Диазальда

В ходе эксперимента были получены результаты вольтамперометрического исследования Диазальда с использованием ртутно-капельного электрода (РКЭ) в качестве рабочего электролита, Ag|AgCl (3 М KCl) в качестве электрода

сравнения и платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода.

Рабочий раствор готовили из Диазальда с использованием этанола, как растворителя, и защищали от прямого попадания света.

Буферный раствор Бриттона-Робинсона (БР) со значениями pH: от 2 до 12 готовили для исследования влияния pH при определении Диазальда.

Для оценки электрохимических свойств Диазальда регистрировали циклические вольтамперограммы на РКЭ. Измерения проводились в диапазоне потенциалов от 0 до $-1,8$ В. В результате были обнаружены два пика восстановления Диазальда при потенциалах: $-0,2$ В и $-0,95$ В.

Оптимизация pH проводилась в диапазоне от 2 до 12. При pH = 12 был зарегистрирован пик с максимальным значением тока, на основании этого данный pH был выбран в качестве оптимального. Было решено выбрать скорость развертки $v = 100$ мВ·с $^{-1}$, так как данное значение обеспечивает баланс между фарадеевским током и током заряжения.

Таким образом, была исследована и описана возможность вольтамперометрического определения Диазальда на ртутно-капельном электроде. Предложен простой и экспрессный способ определения Диазальда с высокой чувствительностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-53-26001), Чешского научного фонда (проект GACR 20-01417J) и государственного задания РФ «Наука» FSWW-2020-0022. Благодарим за оперативную материально-техническую и интеллектуальную поддержку Metrohm.CZ (<https://www.metrohm.com/cs-cz/>).

Список литературы

1. Gow A. J., Davis C. W., Munson D., Ischiropoulos H. // *Methods Mol Biol.*, 2004. – № 279. – P. 167–172.
2. Diers A. R., Keszler A., & Hogg N. // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 2014. – № 1840 (2). – P. 892–900.
3. Getnet Sewnet Kassahun, Sophie Griveau, Fethi Bedioui, and Cyrine Slim. // *ChemElectroChem.*, 2022. – № 9 (2196–0216). – P. 4–5.

ЭКСТРАКЦИЯ Pd(II) В ВОДНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С ПРЯМЫМ АНАЛИЗОМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА КАПЕЛЬНО-ИСКРОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

В. В. Максимова¹, А. А. Мальченкова²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19, valeriyamaksimova6@gmail.com

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Экстракционные системы на основе двухфазных водно-полимерных систем для извлечения ионов металлов были предложены как экологически дружественная альтернатива молекулярным органическим растворителям [1]. Ранее показано, что системы, состоящие из водорастворимого полимера полиэтиленгликоля (ПЭГ) и сульфата аммония, могут быть использованы для экстракционного извлечения платиновых металлов из хлоридных растворов [2]. Данные экстракционные системы отличают доступность и соответствие принципам «зеленой» химии. В настоящей работе предложен комбинированный способ определения Pd(II) непосредственно в фазе полимера методом атомно-эмиссионной спектроскопии с капельно-искровым разрядом (КИР).

КИР возникает при достижении напряжения пробоя в воздушном зазоре между двумя сближающимися разноименно заряженными каплями, соединенными с высоковольтным конденсатором [3]. Опускающаяся верхняя капля

вспомогательного электролита замыкает цепь и является жидкой линзой (рис. 1). Пробу объемом 20 мкл наносят в виде капли на нижний электрод, заряженный отрицательно.

Действие КИР обусловлено самопроизвольным аэрозольным распылением электролитного катода. Этот процесс чувствителен к составу раствора. Обычно для анализа используют растворы HCl или HNO₃ с концентрацией от 0,1 до 0,5 М, в таких условиях наблюдается хорошая чувствительность и стабильность разряда. Попытки перейти к водно-органическим смесям до сих пор не приводили к успеху: органические добавки обычно подавляют сигнал и делают разряд менее стабильным. В данной работе показано, что верхняя фаза водной двухфазной системы, содержащая 40 % ПЭГ-1500 и 5 % (NH₄)₂SO₄, является подходящей матрицей для КИР. Разряд над этим раствором также стабилен, как над минеральными кислотами.

Извлечение Pd(II) осуществляли из солянокислых растворов (0,01–2 М) в двухфазной

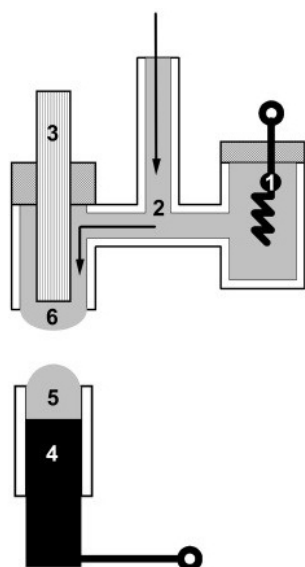


Рис. 1. Схема атомизации и возбуждения пробы [3]. 1 – металлический анод, 2 – поток фоновых электролитов, 3 – световод, 4 – металлический катод, 5 – анализируемый раствор, 6 – жидкая линза

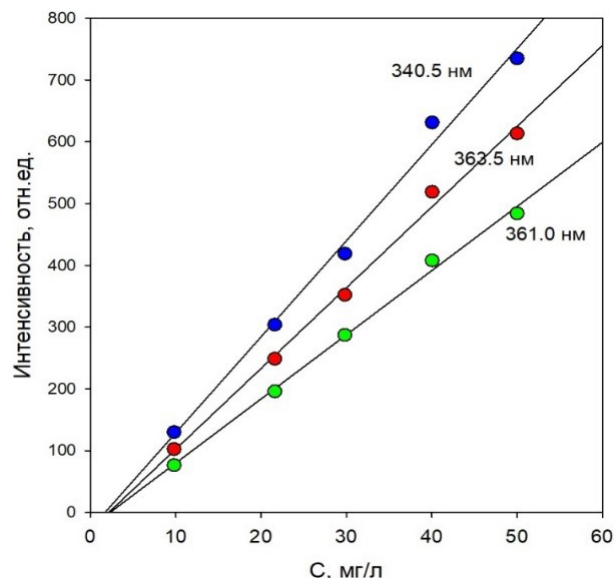


Рис. 2. Градуировочные кривые Pd(II) в растворе, содержащем 40 % ПЭГ-1500 и 5 % (NH₄)₂SO₄

системе на основе ПЭГ-1500. Измерение интенсивности сигнала Pd проводили при длинах волн 340,5, 361,0, 363,5 нм. На рис. 2 приведены градуировочные зависимости. Для проб, содержащих 20–50 мг/л Pd, s_r составляет около 0,05.

Список литературы

1. T. I. Zvarova, V. M. Shkinev, G. A. Vorob'eva, B. Y. Spivakov, Y. A. Zolotov // *Microchim. Acta*, – 1984. *p* V. 84. – 449–458.
2. O. Mokhodoeva, I. Rudik, V. Shkinev, T. Maryutina // *J. Chromatogr. A.*, 2021. – V. 1657. – 462581.
3. Ягов В. В., Коротков А. С., Жирков А. А., Погонин В. И., Зуев Б. К. // *Журн. аналит. химии*, 2019. – Т. 74. – С. 234–240.

ДНК-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ФЕНОТИАЗИНА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПОВРЕЖДЕНИЙ ДНК

А. Н. Маланина, Ю. И. Кузин, Г. А. Евтюгин

Научный руководитель – профессор, заведующий кафедрой Г. А. Евтюгин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, malanast@mail.ru

Разработка и использование ДНК-сенсоров как аналитических устройств, использующих в качестве биокompонента нуклеиновые кислоты, позволяют более подробно изучить и объяснить процессы взаимодействия ДНК с низкомолекулярными соединениями, включая окислители и алкилирующие агенты, противоопухолевые препараты и пищевые добавки. Также ДНК-сенсоры активно применяют для регистрации гибридизации комплементарных олигонуклеотидов для обнаружения патогенов и диагностики инфекционных и онкологических заболеваний, выявления природных и приобретенных мутаций, установления родства и т.д.

Производные фенотиазина всё чаще находят применение при создании биосенсоров благодаря своим медиаторным свойствам и сродству к ДНК. Синтез новых производных фенотиазина представляет особый интерес, поскольку позволяет выявить влияние структурных факторов на электрохимические и биохимические функции данных соединений. Целью данной работы явилось изучение модифицирующего покрытия на основе нового производного фенотиазина (структура приведена рис. 1) как матрицы для иммобилизации ДНК и сигналообразующего компонента электрохимического сенсора.

Сочетание экстракционного концентрирования с КИР обеспечивает достаточно чувствительное, экспрессное, не требующее дорогостоящих реагентов и оборудования определение палладия.

Электрохимические свойства мономера на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) было исследовано ранее [1]. Интерес к его электрополимеризации обусловлен тем, что благодаря наличию фениламинных фрагментов можно было предположить протекание полимеризации по механизму, характерному для анилина, с образованием электроактивного продукта.

Электрополимеризацию проводили путем многократного циклирования потенциала СУЭ в серной кислоте. Для повышения растворимости мономера в ней добавляли ацетон (1:1). ДНК наносили двумя способами – капельно поверх полимерной пленки полифенотиазина и добавляя в реакционную смесь на этапе электрополимеризации. Электрохимические характеристики полученного покрытия определяли, перенося электрод в буферный раствор, не содержащий мономера, с регистрацией циклической вольтамперограммы.

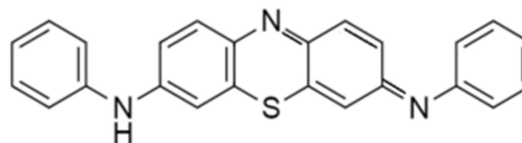


Рис. 1. Структурная формула производного фенотиазина

Электрохимическое поведение полимера, полученного электроосаждением из серной кислоты, сильно отличалось от изученного ранее продукта полимеризации в нейтральных условиях. В обоих случаях сохранялась обратимость электронного переноса с участием фенотиазинового ядра молекул, однако если в нейтральной среде электронный обмен носил квази-диффузионный характер, для продукта полимеризации в кислой среде скорость переноса электрона лимитировалась поверхностными реакциями (сорбционный контроль).

Установлена зависимость токов пика окисления/восстановления фенотиазина от способа иммобилизации биокompонента и молекулярной массы (источника) используемой ДНК. Наибольшее изменение токов пика было получено при введении ДНК непосредственно в реакционную смесь для полимеризации, поскольку захват биополимера в формирующуюся пленку полифенотиазина обеспечивало плотный контакт редокс-центров полимерной пленки с отри-

цательно заряженными фосфатными группами ДНК. Изменение распределения заряда смещало равновесие окисления-восстановления фенотиазинового фрагмента и вызывало изменение токов пика на вольтамперограммах по сравнению с полимером, синтезированным в отсутствие ДНК. Проведена дискриминация термического и окислительного повреждения ДНК по ее влиянию на электрохимические характеристики полифенотиазинового покрытия. В случае введения в пленку предварительно денатурированных при высоких температурах молекул ДНК токи пика фенотиазина увеличивались в силу повышения конформационной гибкости молекул ДНК и увеличения количества доступных для электростатических взаимодействий фосфатных групп. Аналогичным образом на сигналы биосенсора влиял доксорубин как эталонный интеркалятор. ДНК-сенсор позволяет проводить определение 0,1 нМ – 0,1 мМ, что позволяет использовать биосенсор при контроле химиотерапии онкобольных.

Список литературы

1. Kuzin Y. I., Khadieva A. I., Padnya P. L., Khananov A. A., Kutyreva M. P., Stoikov I. I., Evtugyn G. A. // *Electrochimica Acta*, 2021. – V. 375. – P. 137985.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛАНТАНА В ПРИРОДНОМ СЫРЬЕ РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ИНАА НА БАЗЕ Cf-252

Н. С. Маркин, С. И. Иванников

Научный руководитель – к.х.н., н.с. С. И. Иванников

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022, Россия, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, markkin.ns@gmail.com

Согласно Стратегии развития отрасли редких и редкоземельных металлов Российской Федерации на период до 2035 года в России наблюдается дефицит редкоземельных элементов (РЗЭ) иттриевой группы, что обуславливает необходимость разработки и валидации аналитических методик количественного определения РЗЭ в породах различного минерального состава. Одним из эффективных методов определения РЗЭ является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) [1, 2]. ИНАА

позволяет проводить неразрушающий контроль содержания микроколичеств многих РЗЭ.

Настоящая работа направлена на оптимизацию условий определения лантана (La) в природном и техногенном сырье различного минерального состава методом ИНАА с использованием радионуклидного источника нейтронов на основе ^{252}Cf .

Определение лантана выполнено с использованием установки ИНАА, реализованной на базе радиоизотопного источника нейтронов ^{252}Cf (тип НК252М11). Интегральный поток ней-

Таблица 1. ПО и ПКО La в модельных образцах алюмосиликатного песка при времени измерений 30 мин

E, кэВ	Объем 50 мл		Объем 100 мл	
	ПО, г/т	ПКО, г/т	ПО, г/т	ПКО, г/т
328	19,8+1,1	59,4+3,3	17,5+1,2	52,5+3,5
487	16,5+0,8	49,7+2,3	8,4+0,3	25,1+0,9
815	23,5+1,5	70,3+4,6	12,1+0,8	36,2+2,4

тронов на момент измерений составлял 10^9 с^{-1} . Измерение наведённой активности выполнено с помощью гамма-спектрометра на основе коаксиального HPGe детектора GC2018 производства «Canberra» (США).

Определение лантана проводилось по γ -линиям дочернего продукта реакции радиационного захвата нейтронов $^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$: 328 кэВ (21 %), 487 кэВ (48 %), 815 кэВ (23 %). Время активации составляло 7 суток, время измерения наведённой активности 30 мин.

Выполнена оценка прецизионности процедуры облучения образцов в зоне активации ИНАА. Для этого была подготовлена серия из девяти модельных образцов лантан-содержащего алюмосиликатного песка с различными концентрациями La. Полученные образцы были установлены в различные (неповторяющиеся) позиции зоны активации. В результате установлено, что наведенная активность ^{140}La составляет 0,24 Бк/(г/т) при среднеквадратичном отклонении результатов измерений 6,45 %.

Для оценки воспроизводимости результатов определения La методом ИНАА использовали сертифицированные образцы минерального сырья OREAS производства компании Ore research & Exploration (Австралия). По результатам выполненных измерений, Z-фактор не превышает (по модулю) 2,0 для проанализированных эталонных образцов, что свидетельствует об удов-

летворительности результатов количественного определения La [3].

Для определения пределов обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) La, был исследован характер зависимости интенсивности аналитического сигнала ^{140}La от концентрации целевого элемента в модельных образцах алюмосиликатного песка. Исследуемые зависимости для всех аналитических линий описываются линейной функцией. Результаты определения ПО и ПКО представлены в таблице.

Рассмотрены особенности определения лантана в железных концентратах (содержание Fe более 60 %). Показано, что поглощение нейтронов в процессе облучения образцов и самоэкранирования гамма-излучения в процессе измерений наведенной активности ^{140}La , оказывают значительное влияние на точность количественного определения La. Предложен способ учета каждого из рассматриваемых факторов.

Таким образом, показана возможность количественного определения лантана в природном сырье различного минерального состава методом ИНАА на базе радионуклидного источника Cf-252.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0205-2022-0002).

Список литературы

1. Balaram V. // *Geoscience Frontiers*, 2019. – Vol. 10. – № 4. – P. 1285–1303.
2. El-Taher A. // *Journal of Radiation and Nuclear Applications*, 2018. – Vol. 3. – № 1. – P. 53–64.
3. Attallah M. F., Abdou F. S., Aly H. F. *Radiochimica Acta*, 2021. – Vol. 3. – P. 225–232.

ТЕХНОГЕННЫЕ СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ СКАНДИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ Sc НЕЙТРОННО- АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н. С. Маркин, С. И. Иванников, Л. А. Земскова

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л. А. Земскова

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022, Россия, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, fyajkfqn@mail.ru

В настоящее время в мире накоплено большое количество отходов, получаемых при добыче и обогащении полезных ископаемых, а также при сжигании горючих ископаемых. Эти отходы (хвосты обогащения, шламы, золы, шлаки, пыли и пр.) могут служить техногенными сырьевыми источниками редких металлов при комплексном использовании сырья. Актуальна переработка таких отходов для получения металлов, месторождения собственных минералов которых редки и не имеют промышленного значения [1, 2].

Скандий – рассеянный элемент, отнесен к разряду критических металлов, без которых не может работать большая группа различных отраслей промышленности. Это один из самых дорогих редких металлов с малым объемом производства и потребления. Области его применения быстро расширяются, но пока ограничены его высокой стоимостью, обусловленной технологическими сложностями получения [2, 3].

В качестве основных и потенциальных промышленных источников скандия как типичного элемента попутной добычи рассматриваются месторождения и отходы переработки урановых руд, бокситов, титанового сырья (ильменита, рутила, титаномагнетита), фосфатов, вольфрамитов, касситерита, отходы углепользования и др. [2, 3].

В свою очередь, техногенное сырье в той или иной степени уже подготовлено к его повторному использованию – извлечено из недр, дезинтегрировано, локализовано в промышленных районах с развитой инфраструктурой. Для повышения роли техногенного сырья необходимо выполнить комплексную инвентаризацию накопленных и ежегодно формируемых отходов недропользования, определить возможность применения новых технологий их переработки [4].

В настоящей работе приведены результаты исследования содержания скандия в двух типах

отходов. Проведено определение содержания скандия в золошлаковых отходах (ЗШО) шести тепловых электростанций, расположенных в разных районах Приморского края. В результате исследования 90 проб золошлаковых отходов Приморья установлено, что содержание скандия в золах примерно одинаковое: среднее содержание составляет 23,3 г/т, с максимальным значением 52,7 г/т золы. Содержание Sc в золах незначительно повышено относительно кларка.

Для описания отходов обогащения от получения оловянных концентратов оценено содержание скандия в шламохранилищах Хрустальненского ГОКа Кавалеровского оловорудного района Приморского края. Содержание скандия в пробах невелико и составляет от 2,1 до 8,6 г/т, что ниже среднего значения для земной коры в 10 г/т. Повышенное содержание скандия обнаруживается в образцах оловянных концентратов и в образце минерала касситерита.

Определение содержания скандия в пробах ЗШО и хвостах обогащения оловянного концентрата осуществлялось с использованием неразрушающего метода инструментального нейтронно-активационного анализа на разработанной в Институте химии ДВО РАН установке, реализованной на базе радионуклидного источника нейтронов ^{252}Cf . Пробы активировали 7–14 дней, образцы перед измерением выдерживали 1 сутки. Определение наведенной активности Sc осуществлялось по гамма-линиям дочернего продукта реакции радиационного захвата ($^{45}\text{Sc} + n = ^{46}\text{Sc} + \gamma$) – 889,28 кэВ (99,98 %) и 1120 кэВ (99,98 %) с использованием спектрометрического комплекса на основе коаксиального HpGe детектора GC2018 производства компании «Canberra».

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0205-2022-0002).

Список литературы

1. Быховский Л. З., Потанин С. Д., Котельников Е. И., Ануфриева С. И., Архангельская В. В., Изгевская Л. В., Лихникевич Е. Г., Спорыхина Л. В. Редкоземельное и скандиевое сырье России. – М.: ВИМС, 2016. – 217 с.
2. Спорыхина Л. В., Быховский Л. З., Чернова А. Д. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2020. – № 2. – С. 23–34.
3. Мелентьев Г. Б., Петракова О. В., Ручьев А. М. // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: УрО РАН, 2020. – С. 60–67.
4. Темнов А. В., Быховский Л. З. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2021. – № 1–6. – С. 6–13.

ВЭЖХ-УФ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКРИЛАМИДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ В ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

У. О. Маркова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, ulya.markova.01@mail.ru

Большая часть пищевых продуктов в ходе изготовления подвергается температурной обработке. С одной стороны, она имеет большое значение с точки зрения микробиологической безопасности, питательной ценности и получения желаемых органолептических свойств пищевых продуктов, с другой – в ходе термического воздействия возможно образование соединений, не содержащихся в продуктах питания при обычных условиях, которые могут обладать мутагенными, канцерогенными и цитотоксическими свойствами. Под воздействием повышенных температур ($> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) пищевые продукты приобретают характерный запах, цвет и вкус, что связано с образованием продуктов реакции

Майяра, которая протекает между аминокислотами и карбонильными соединениями – редуцирующими сахарами (глюкозой, фруктозой и др.). Одним из веществ, образующихся в ходе данной реакции, является акриламид – соединение, оказывающее негативное воздействие на организм человека. Установлено, что акриламид обладает нейротоксическим и мутагенным свойствами, а также является потенциальным канцерогеном для человека. Это вызывает необходимость определения и контроля содержания акриламида в пищевых продуктах.

Для решения задачи определения данного компонента в продуктах питания предложен ряд аналитических процедур. Однако, в силу

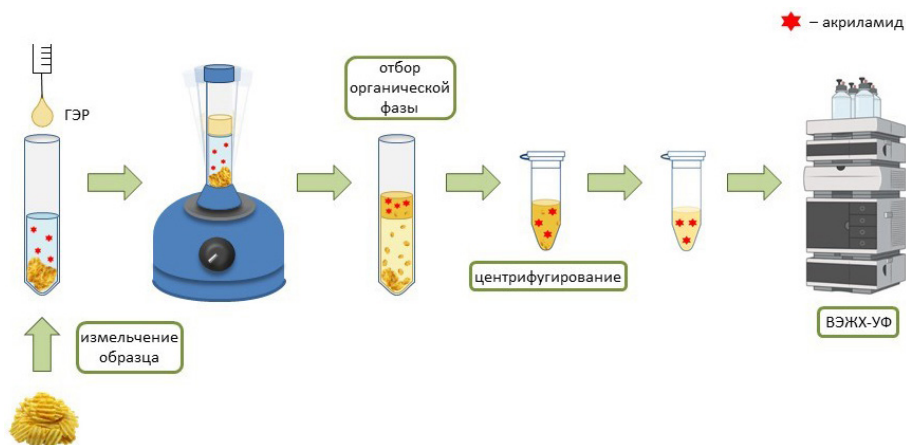


Рис. 1. Схема определения акриламида в овощных чипсах с предварительным выделением в глубокие эвтектические растворители

высокой растворимости акриламида в воде многие разработанные методики его определения в продуктах питания имеют существенный недостаток, связанный с необходимостью использования многостадийных и длительных процедур пробоподготовки ввиду сложного состава матрицы пищевых продуктов, как правило, с применением токсичных органических растворителей, или специальных сорбентов, что, в свою очередь, противоречит концепции «зеленой» аналитической химии.

В последнее время глубокие эвтектические растворители находят широкое применение в различных областях аналитической химии. В настоящей работе продемонстрирована возможность использования глубоких эвтектических растворителей на основе терпеноидов (тимол и

ментол) и карбоновых кислот в качестве эффективных экстрагентов для последующего определения акриламида в овощных (картофельных и свекельных) чипсах с помощью ВЭЖХ-УФ. В ходе работы изучены и оптимизированы различные параметры, такие как состав глубокого эвтектического растворителя, обеспечивающего наилучшее извлечение аналита, и условия выделения аналита (соотношение объемов водной и органической фаз, время экстракции, pH). Проанализированы реальные объекты, а правильность разработанного способа подтверждена референтным методом.

Работа поддержана грантом РФФИ 22-73-10039. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА, ДОФАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. А. Мартынова, А. А. Рыскин, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, Е. В. Качина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. В. Иванова

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
650000, Кемерово, ул. Красная, д. 6, land_shark01@mail.ru, ryskin.2012@mail.ru

Современные методы вольтамперометрического анализа широко используются для определения различных органических веществ, проявляющих биохимическую активность. Например, актуальным является разработка методик определения аскорбиновой кислоты (АА) и дофамина (ДА), соединений, которые необходимы для нормальной жизнедеятельности человека. Аномальные уровни ДА являются диагностическими факторами ряда заболеваний, таких как шизофрения, депрессия, болезнь Паркинсона, болезнь Альцгеймера и т. д., а АА известна своими антиоксидантными свойствами. Простые фенолы, проявляют выраженное токсическое действие при попадании в живые организмы. В связи с этим, актуальным является разработка новых высокочувствительных методов и средств определения указанных соединений. Целью работы является исследование возможности использования в вольтамперометрическом анализе нового типа индикаторных электродов, изготовленных из сеток однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), и создание методик селек-

тивного определения АА и ДА при совместном присутствии, а также фенола.

Электрохимические измерения проводились на потенциостате/гальваностате VersaSTAT 3 в трехэлектродной ячейке, электродом сравнения являлся хлоридсеребряный электрод (0,1 М).

Волокна из ОУНТ получены методом мокрого вытягивания сеток из углеродных нанотрубок с использованием растворителя (этанол или ацетон). Экспериментально выбраны условия предварительной очистки и подготовки нановолокон к эксплуатации и режимы вольтамперометрических измерений для полученных электродов из ОУНТ. Использовались различные типы волокон, отличающиеся методиками синтеза, предварительной подготовки волокна и способом вытягивания. Для очистки сеток от примесей частиц катализатора использовалась обработка нитрующей смесью. На фоновых вольтамперных кривых электродов из ОУНТ наблюдались слабовыраженные анодно-катодные пики в области потенциалов 100–480 мВ, которые не влияли на последующие измерения.

Для исследования электрохимического поведения фенола методом циклической вольтамперометрии с накоплением были использованы следующие фоновые электролиты: фосфатный буферный раствор с pH 6,86 (1) и 0,2 М раствор K_2HPO_4 (2), каждый в смеси с 0,1 М KCl (1:1). Исследуемый диапазон потенциалов $-0,1 - +1,0$ В. Потенциал накопления $-0,1$ В. Время накопления 60 с. Скорость линейной развертки потенциала $-0,1$ В/с.

В условиях предварительного адсорбционного накопления зарегистрированы анодно-катодные пики фенола при потенциалах ($E_{ан}/E_{кат}$) 440/480 мВ. Фоновый электролит 1 показал значительно более низкую чувствительность при определении фенола. В электролитах 1 и 2 получена зависимость тока анодного пика от концентрации фенола в диапазоне (4–240) мкг/л. При варьировании времени адсорбционного накопления было замечено увеличение анодно-катодных пиков (80 с – 68 и 54 нА, 120 с – 73 и 58 нА, 160 с – 79 и 70 нА).

Изучена возможность одновременного определения DA и AA методом циклической вольтамперометрии с индикаторными электродами на основе ОУНТ. В качестве фонового электролита использовался 0,025 М фосфатный буфер с pH 6,86 в смеси с 0,1 М KCl (1:1). Исследуемый диапазон потенциалов $-0,5 - +1,0$ В. Потенциал накопления $-0,5$ В. Время накопления 40 с. Скорость линейной развертки потенциала $-0,1$ В/с. При введении в ячейку 2,5 мг/л дофамина зарегистрированы воспроизводимые анодно-катодные пики при потенциалах 170/140 мВ ($E_{ан}/E_{кат}$). Токи пиков возрастают пропорционально концентрации дофамина. Добавление аскорбиновой кислоты в концентрациях от 2,4 до 15 мг/л не влияет на параметры указанных пиков. Анодный пик аскорбиновой кислоты наблюдается в области потенциалов $+100$ мВ. Проведенные эксперименты показали возможность использования электродов из ОУНТ для вольтамперометрического определения фенола, дофамина и аскорбиновой кислоты.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Машукова, М. А. Пономарева, А. Ю. Молотилова

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой физической химии О. В. Черемисина

*Санкт-Петербургский горный университет
199106, 21-я линия В. О., д. 2, mya55@mail.ru*

Определение термодинамических параметров процесса сорбции редкоземельных металлов из многокомпонентных растворов является важным этапом разработки технологии их селективного извлечения.

Для решения этой задачи применяются различные термодинамические модели, однако каждая из них имеет ряд ограничений и допущений, что ограничивает область их применения определенным диапазоном концентраций и параметров проведения процесса [1, 2].

Таким образом, определение универсальной модели, позволяющей с достаточной достоверностью определять термодинамические параметры процессов сорбции и твердофазной экстракции редкоземельных элементов из сложносолевых растворов, является актуальной задачей.

В данной работе предложена модель термодинамического описания ионообменных равно-

весий с использованием линеаризованного закона действующих масс.

Извлечение редкоземельных металлов проводили сорбционным методом из нитратных и сульфатных сред и методом твердофазной экстракции из фосфорнокислых растворов.

Получены экспериментальные формы изотерм сорбции церия в виде анионных комплексов с трилоном Б на анионите Cybber AV009; празеодима, неодима и самария на анионите АН-31; а также изотермы сорбции европия, гольмия и иттербия полимерными материалами, содержащими слой экстрагента – ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

В результате расчетов, проведенных с использованием разработанного метода, получены линейные формы изотерм сорбции (рисунок 1–4), рассчитаны термодинамические параметры процесса сорбционного извлечения редкоземельных металлов в виде анионных комплексов

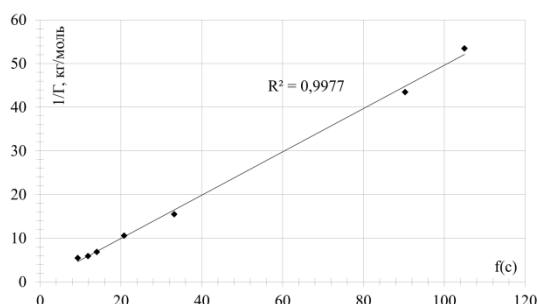


Рис. 1. Линейная форма изотермы сорбции ЭДТАцеррат-ионов на анионите EV009

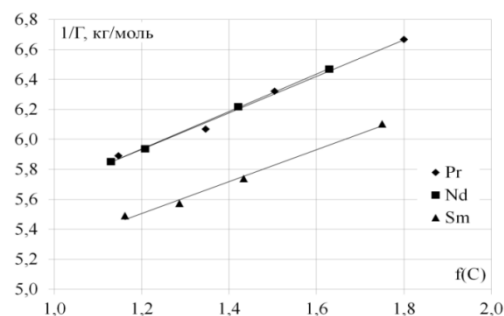


Рис. 2. Линейные формы изотерм сорбции празеодима, неодима и самария на анионите AN-31

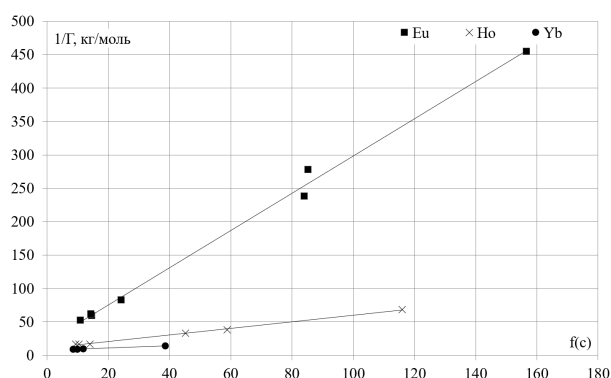


Рис. 3. Линейные формы изотерм сорбции катионов РЗМ на импрегнированном Д2ЭГФК сорбенте из фосфорнокислых растворов

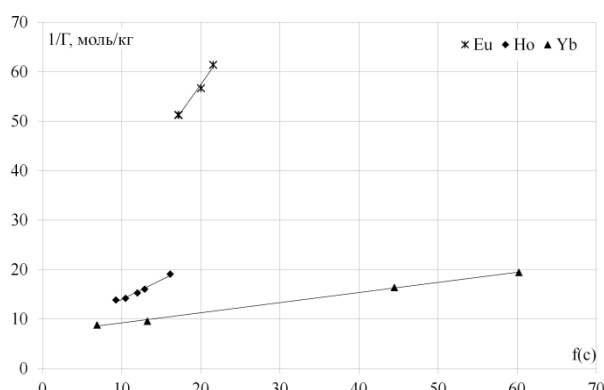


Рис. 4. Линейные формы изотермы сорбции катионов РЗМ полимером иммобилизованного типа

на анионитах, а также твердофазной экстракции редкоземельных металлов полимерными материалами, импрегнированными и иммобилизованными ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Из уравнений линейных форм изотерм сорбции рассчитаны термодинамические параметры процесса: константа ионообменного равновесия, изменение энергии Гиббса, а также полная ёмкость анионитов и твердых экстрагентов.

Список литературы

1. Briao G. D. V., Silva M. G. C. D., Vieira M. G. A. Neodymium recovery from aqueous solution through adsorption/desorption onto expanded vermiculite // *Applied Clay Science*, 2020. – V. 198. – № 105825.
2. Araucz K., Aurich A., Kolodynska D. Novel multifunctional ion exchangers for metal ions removal in the presence of citric acid // *Chemosphere*, 2020. – V. 251. – № 126331.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И МЕТАЛЛОВ В БИОДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИКРОКОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ В ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

М. А. Мелесова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, st077073@student.spbu.ru

Одной из альтернатив ископаемому топливу является биодизельное топливо – смесь моноалкиловых эфиров длинноцепочечных жирных кислот, полученная в основном в результате переэтерификации растительных или животных жиров с короткоцепочечными спиртами [1]. Целевой продукт реакции переэтерификации, как правило, загрязнен избыточными реагентами и побочными продуктами. Наиболее простым и экономически эффективным методом очистки является многократная промывка водой, однако такой способ приводит к повышенному содержанию влаги в биодизельном топливе, что способствует образованию эмульсий, коррозии элементов двигателей, снижению сроков хранения. Снижает эксплуатационные свойства и повышенное содержание металлов, соединения которых используются в качестве катализаторов реакции переэтерификации или попадают в биодизельное топливо с сырьем или в процессе хранения. Кроме того, присутствие металлов в биодизельном топливе представляет экологическую проблему, поскольку они могут выбрасываться в атмосферу при сгорании топлива.

Существующие подходы к пробоподготовке часто трудоемки и небезопасны для экологии.

Заменой токсичных органических растворителей в последнее время выступают экологически безопасные экстрагенты – глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Глубокий эвтектический растворитель – смесь нескольких веществ, одни из которых выступают в роли доноров, а другие – в роли акцепторов водородной связи, образующая гомогенную жидкость с температурой плавления значительно более низкой, чем у исходных компонентов.

Основной целью данной работы стала разработка процедуры одновременного определения воды и металлов в биодизельном топливе с применением глубоких эвтектических растворителей. Извлечение металлов из биодизельного топлива и масел с помощью ГЭР ранее упоминалось в литературе [2, 3], извлечение воды в эвтектические растворители в данной работе представлено впервые.

Предлагаемая процедура анализа представлена на рисунке 1. К предварительно интенсивно перемешанному образцу биодизельного топлива добавляли глубокий эвтектический растворитель на основе холин хлорида, хлорида переходного металла и карбоновой кислоты. Затем смесь перемешивали на вихревой мешалке и

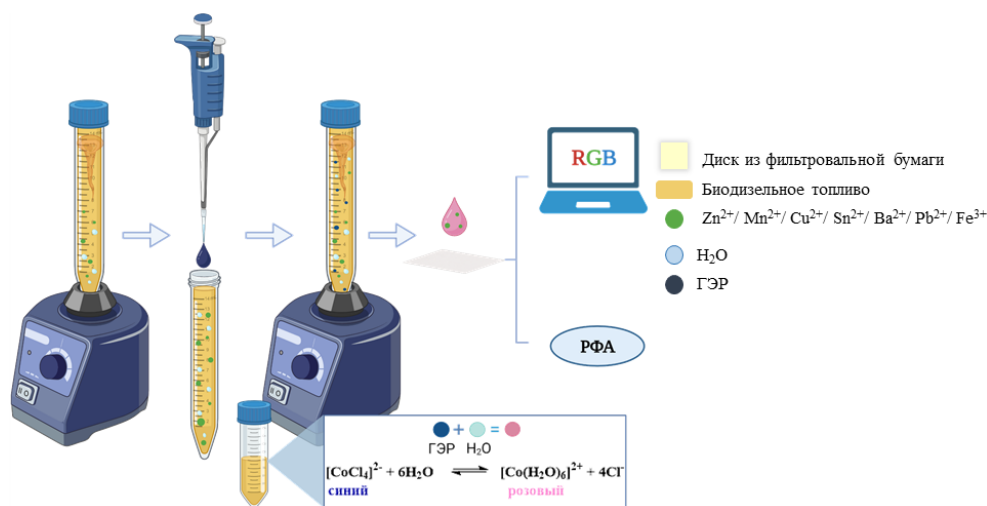


Рис. 1. Схематическое изображение процедуры анализа

после разделения фаз фазу экстрагента наносили на диск из фильтровальной бумаги. Определение воды базировалось на изменении окраски хлоридных комплексов переходных металлов в присутствии воды и проводилось с использованием офисного сканера, а определение металлов осуществлялось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

В ходе работы были изучены и оптимизированы различные параметры экстракционного процесса (состав эвтектического растворителя, масса пробы, время перемешивания). В оптимальных условиях предел обнаружения метал-

лов составил 1–10 мг/кг, а предел обнаружения воды – 440 мг/кг. Данные значения позволяют применять разработанную процедуру для анализа проб биодизельного топлива. Преимуществами разработанной методики являются возможность одновременного определения нескольких аналитов, простота исполнения и экологическая безопасность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ номер МК-806.2022.1.3. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава веществ» СПбГУ.

Список литературы

1. Babadi A. A. et al. // *Biomass and Bioenergy*, 2022. – Vol. 163. – Article. 106521.
2. Shishov A., Savinov S. et al. // *Microchemical Journal*, 2022. – Vol. 179. – Article. 107456.
3. Shishov A. et al. // *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 2022. – Vol. 7. – Article 100071.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ЭТАНОЛ – ЭТИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Г. Х. Мисиков, С. В. Зарипова

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры химической термодинамики и кинетики М. А. Трофимова

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, zakgeor@list.ru

Предметом данной работы является изучение термодинамических характеристик реакционной системы уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода.

Многие сложные эфиры являются важными промышленными соединениями, которые находят применение в качестве растворителей, например, этилацетат используется в процессах получения лаков, красок, клеев и ароматических веществ. А общий объем его производства достигает 1,2 миллионов тонн в год [1].

Реакция этерификации является удобным и эффективным методом получения сложных эфиров, в частности и этилацетата, как в лабораторных, так и в промышленных условиях. А совмещение в одном процессе синтеза и методов очистки, как это реализуется в случае реакционной дистилляции [2, 3], позволяет улучшить выход продукта и оптимизировать затраты.

Проектирование подобных технологических цепочек, совмещающих синтез с методами очистки и разделения, требует понимания термо-

динамических характеристик систем, фазовых и химических процессов. В литературе представлен ряд работ, посвященных определению химически равновесных составов в системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода [4, 5]. Однако для термодинамического анализа и обсуждения важны не только концентрационные, но и термодинамические характеристики – активности компонентов как форма представления химических потенциалов и термодинамическая константа равновесия.

В данной работе представлены результаты изучения равновесий жидкость-пар в реакционной системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода при атмосферном давлении.

Выбранные для изучения составы отвечают поверхности химического равновесия реакции этерификации/гидролиза этилацетата. Для определения поверхности химического равновесия был проведен сравнительный анализ литературных данных при разных температурах [4, 5], в ходе которого было показано, что в довольно

широком интервале поверхность химического равновесия практически не меняется с ростом температуры.

Температуру кипения смесей при атмосферном давлении измеряли с помощью циркуляционного эбулиометра конструкции Свентославского с возможностью отбора жидкой и паровой фаз. Составы фаз определяли методом газовой хроматографии. На основании данных о равновесии жидкость-пар рассчитывали коэффициен-

ты активности с помощью закона Рауля в приближении идеального ассоциированного пара.

Было проведено также моделирование равновесий жидкость-пар с помощью известных моделей локального состава (Вильсона, UNIFAC, NRTL). Расчётные данные показали хорошую согласованность с экспериментальными.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00227).

Список литературы

1. Otera J., Nishikido J. *Esterification: Methods, Reactions and Applications*. Weinheim: Wiley, 2010. – 289 p.
2. Tavan Y., Hosseini S. H. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2013. – V. 44. – P. 577–585.
3. Lai I.-K., Liu Y.-C., Yu C.-C., Lee M.-J., Huang H.-P. // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2008. – V. 47. – P. 1831–1843.
4. Toikka A. M., Trofimova M. A., Toikka M. A. // *Russ. Chem. Bull.*, 2012. – V. 61. – № 3. – P. 662–664.
5. Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. // *J. Solution Chem.*, 2017. – V. 46. – P. 374–387.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ХИРАЛЬНАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛЯ

М. И. Назыров, С. Д. Рустамов, Ю. А. Яркаева
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Майстренко

Уфимский Университет Науки и Технологий
450076, г. Уфа, Заку Валиди 32, mnazyrov@list.ru

Проблема определения и распознавания энантиомеров является весьма актуальной и вызывает повышенный интерес в фармацевтике. Для подобных целей используют высокоэффективную жидкостную хроматографию, капиллярный электрофорез, и многие другие, однако все эти методы требуют наличия дорогой аппаратуры, высококвалифицированного персонала и больших затрат ресурсов. В последнее время все чаще для задач определения и распознавания энантиомерных соединений используются энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС), которые в отличие от конкурентных методов обладают рядом преимуществ, таких как экспрессность, малый расход реактивов и простота изготовления [1, 2]. Клопидогрел (Клп) – антитромботический препарат, применяемый для лечения и профилактики инфаркта миокарда, ишемической болезни сердца и инсульта. Однако антитромботической активностью обла-

дает только S-энантиомер Клп, в то время как R-Клп не оказывает терапевтический эффект. В данной работе для распознавания и определения энантиомеров Клп представлен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой графитированной сажей Carborack X (CrX) и производным фульвена неоментилциклопентадиеном (NMCP).

Одним из способов разработки энантиоселективных сенсоров является модификация электродов соединениями с хиральной структурой. Роль хирального селектора в разработанном сенсоре выполняет NMCP, который связывает один из энантиомеров Клп и позволяет достичь получения энантиодифференцированного сигнала на вольтамперограммах [3–5]. Однако при простом нанесении вещества на поверхность СУЭ сенсорный слой оказывается нестабильным, хрупким и малочувствительным к аналиту.

Для улучшения характеристик сенсора предложена комбинация NMCP и CpX. CpX прочно адсорбирует молекулы хирального селектора на поверхности электрода, при этом благодаря большой площади поверхности и сверхвысокой проводимости, увеличивает аналитические характеристики сенсорного слоя [6]. Рис. 1 показывает, что нанесение NMCP на электрод значительно снижает токи пиков, в то время как сенсор на основе CpX даёт прирост в значениях высот в сравнении с чистым СУЭ. Использование комбинации CpX и NMCP позволяет получить ЭВС с хорошей чувствительностью и энантиоселективностью по отношению к R и S-Клп ($I_{\text{pR}}/I_{\text{pS}} = 1,29$, $\Delta E_p = 35$ мВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169.

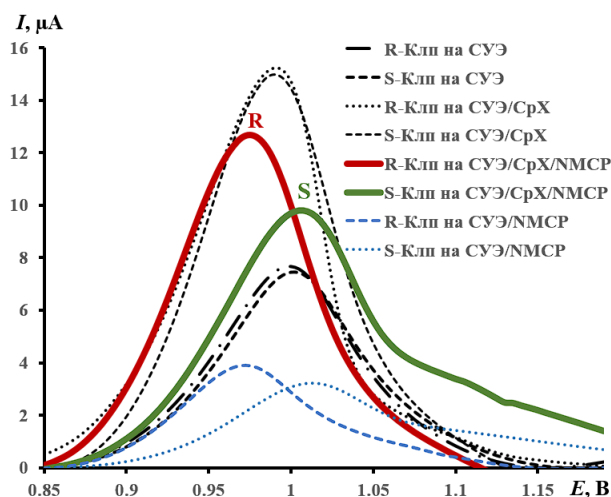


Рис. 1. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы R- и S-Клп на СУЭ, СУЭ/СрХ, СУЭ/СрХ/НМСП

Список литературы

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Zagitova L. R. // *J. Electroanal. Chem.*, 2021. – Vol. 903. – P. 115839.
2. Zagitova L. R., Maistrenko V. N., Yarkaeva Yu. A. // *J. Electroanal. Chem.*, 2021. – Vol. 880. – P. 114939.
3. Yarkaeva Yu. A., Islamuratova E. N., Zagitova L. R., Gus'kov V. Y., Zil'berg R. A., Maistrenko V. N. // *Journal of Analytical Chemistry*, 2021. – Vol. 76. – P. 1345–1354.
4. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Zagitova L. R., Nazzyrov M. I., Berestova T. V. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021. – Vol. 903.
5. Zil'berg R. A., Zagitova L. R., Vakulin I. V., Yarkaeva Yu. A., Teres Yu. B., Berestova T. V. // *Journal of Analytical Chemistry*, 2021. – Vol. 76. – № 12.
6. Zilberg R. A., Teres Yu. B., Zagitova L. R., Yarkaeva Yu. A., Berestova T. V. // *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2021. – Vol. 25. – P. 193–204.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

Д. Ю. Некрасов, А. Е. Жедулов, А. В. Сорокин, И. В. Батов, Т. М. Сухова, Е. И. Мамедова

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ») 123022, Москва, Звенигородское шоссе д. 5, d.nekrasov@vgnki.ru

Хлорамфеникол – антибиотик широкого спектра действия, эффективен в отношении большинства грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Хлорамфеникол крайне токсичен, оставляет тяжёлые побочные эффекты при применении внутрь, практически не применяется и рекомендуется только при отсутствии альтернатив для лечения серьёзных инфекций. Наиболее опасные осложнения: лейкемия, апластическая анемия [1]. Вследствие этого

хлорамфеникол в странах ЕС и КНР относят к запрещенным лекарственным средствам [2].

Существуют расхождения между нормативными актами ЕС и Таможенного Союза, регулирующими содержание хлорамфеникола в продукции животноводства. Появилась необходимость разработки актуального арбитражного метода определения остаточного содержания хлорамфеникола, применимого в рамках законодательства Таможенного союза и имеющего

предел количественного определения на уровне не выше 0,15 мкг/кг.

В ходе исследовательской работы использовали стандартный образец хлорамфеникола (CAS 56-75-7) и хлорамфеникол-D5 (CAS 202480-68-0) в качестве внутреннего стандарта.

Хроматографический анализ проводили в градиентном режиме при помощи обращённо-фазовой колонки Agilent Pursuit 5 C18 (150 мм × 2,0 мм, 5 мкм). Подвижная фаза А – вода с 0,5 % муравьиной кислоты, подвижная фаза Б – метанол с 0,5 % муравьиной кислоты.

Масс-спектрометрический анализ осуществляли с помощью детектора AB Sciex QTRAP 6500 с ионизацией электроспреем (ESI). Детектирование проводили в отрицательном режиме. Для количественного определения использовали MRM-переход 321,0 → 152,0, в качестве подтверждающего – 321,0 → 194,0.

В качестве отправной точки для разработки был выбран действующий ГОСТ 34533. В отношении хлорамфеникола проводили оптимизацию условий твердофазной экстракции на образцах с внесенными добавками на следующих уровнях: 0,1, 0,15, 0,50, 1,0, 5,0, 10,0, 50, 100,0 мкг/кг. Исследовали зависимость интенсивности сигнала аналита от состава промывающего раствора. Исследовались следующие водные растворы метанола: 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %. Установлено, что при концентрации метанола 30 % сорбент перестает удерживать хлорамфеникол, начинается частичное элюирование, приводящее к потере аналита. В качестве

оптимальной промывочной смеси был выбран 20 % раствор метанола в воде. Получен удовлетворительный сигнал по всем типам матриц, кроме мёда. В образцах мёда сигнал хлорамфеникола ниже относительно других типов матриц. Вероятно, это связано с матричными эффектами, подавляющими полезный аналитический отклик [3]. Увеличение навески образца позволило получить удовлетворительный сигнал и провести валидационные эксперименты.

В ходе экспериментов были построены градуировочные зависимости на матричных образцах мяса, мяса птицы, продукции из мяса и мяса птицы, молока, молочной продукции, яиц, яичного меланжа, яичного порошка, мёда, субпродуктов, рыбы, морепродуктов.

Для оценки показателей точности методики анализировали контрольные образцы с различным известным содержанием аналита в условиях внутрилабораторной воспроизводимости с изменяющимися факторами «продолжительность хранения экстракта до начала анализа» и «оператор». Проведена оценка линейности методики, получены метрологические характеристики. Нижний предел количественного определения хлорамфеникола составляет 0,1 мкг/кг.

В результате исследований разработана надёжная, воспроизводимая и актуальная методика количественного определения остаточного содержания хлорамфеникола методом ВЭЖХ-МС/МС, отвечающая всем требованиям пищевой безопасности Таможенного Союза.

Список литературы

1. Helene Thorsen Rønning, Kristin Einarsen, Tone Normann Asp *Determination of chloramphenicol residues in meat, seafood, egg, honey, milk, plasma and urine with liquid chromatography–tandem mass spectrometry, and the validation of the method based on 2002/657/EC* // *Journal of Chromatography A.*, 2006. – V. 1118. – Issue 2. – P. 226–233.
2. Salma Akter Mou, Rafiza Islam, Mohammad Shoeb, Nilufar Nahar *Determination of chloramphenicol in meat samples using liquid chromatography–tandem mass spectrometry* // *Food Science & Nutrition*, 2021. – V. 9. – Issue 10. – P. 5670–5675.
3. Shin-ichi Kawano, Hong-Yuan Hao, Yuki Hashi, Jin-Ming Lin *Analysis of chloramphenicol in honey by on-line pretreatment liquid chromatography–tandem mass spectrometry* // *Chinese Chemical Letters*, 2015. – V. 26. – Issue 1. – P. 36–38.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛАМИНА В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е. Р. Низов

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9, st076763@student.spbu.ru

Меламин представляет собой органическое соединение с высоким содержанием азота и может использоваться некоторыми производителями для фальсификации содержания небелкового азота в молочных продуктах. При этом высокое содержание меламина в пищевых продуктах способно оказывать опасное воздействие на организм. Это приводит к необходимости определения данного вещества в пищевых продуктах, в первую очередь в молоке и молочных продуктах. Для его определения разработаны аналитические процедуры, большинство из которых требуют продолжительных процедур пробоподготовки и большого расхода токсичных органических растворителей или дорогостоящих сорбентов.

В рамках данной работы впервые было показано, что глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе терпеноидов и среднецепочечных жирных кислот обеспечивают эффективную жидкофазную микроэкстракцию меламина из образцов молочных продуктов (степень извлечения составила 95 %) с после-

дующим его определением методом ВЭЖХ-УФ [1]. По сравнению с методиками, предложенными в литературе, данная методика обеспечивает низкие расходы экстракционного растворителя и не уступает по таким параметрам, как время анализа и предел обнаружения. Процедура пробоподготовки занимает 7 минут и исключает использование токсичных органических растворителей. В ходе разработки процедуры были изучены и оптимизированы такие параметры, как состав эвтектического растворителя, время и температура экстракции, влияние pH. Для изучения механизма экстракции были получены ИК-спектры ГЭР до и после экстракции, а также показан вклад обоих компонентов ГЭР в процесс экстракции. Экологичность процедуры была оценена по критерию GAPI [2]. Разработанная процедура была успешно опробована на различных образцах сухого и коровьего молока для определения концентраций меламина на уровне ниже ПДК. В оптимальных условиях диапазон определяемых концентраций составляет 0,1–30 мг/л с пределом обнаружения 0,03 мг/л.

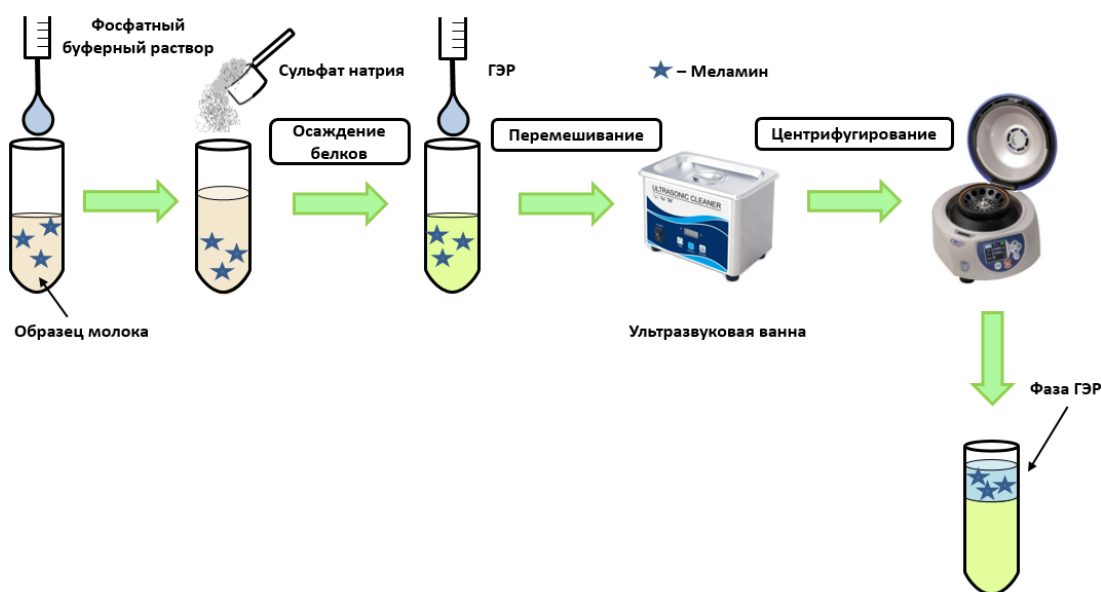


Рис. 1. Предложенная схема анализа

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФ (22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в

ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

Список литературы

1. A. Shishov, E. Nizov, and A. Bulatov, "Journal of Food Composition and Analysis Microextraction of melamine from dairy products by thymol-nonanoic acid deep eutectic solvent for high-performance liquid chromatography-ultraviolet determination," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 116, no. November 2022. – P. 105083. – 2023. – doi: 10.1016/j.jfca.2022.105083.
2. J. Plotka-Wasyłka, "A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index," *Talanta*, vol. 181, pp. 204–209, 2018. – doi: 10.1016/j.talanta.2018.01.013.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА, МЕДИ И МАРГАНЦА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

З. Н. Никифорова, К. А. Диас Хименес, А. Ю. Хрущев, Ю. С. Орлова,
Д. В. Соколова, В. Д. Гремячева, В. А. Грицюк

Научный руководитель – к.б.н., ведущий научный сотрудник З. Н. Никифорова

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)

123022, Россия, Москва, Звенигородское шоссе, 5, z.nikiforova@vgnki.ru

В последнее время широкое распространение получили продукты, производители которых, указывают в составе наличие веществ, относящихся к хелатированным микроэлементам [1, 2]. Хелатированием называется процесс образования комплекса микроэлемента с органическими молекулами. Целью исследований являлась разработка методики определения количественного содержания хелатированных микроэлементов в кормовых добавках с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС).

Материалы и методы

Гептагидрат сульфата цинка, х. ч.; пентагидрат сульфата меди (II) х. ч.; гидроксид натрия, х. ч.; глицин, 98,0 %; спирт этиловый, технический; марганца сульфат (II) 5-водный, ч. д. а.; кобальта (II) сульфат, х. ч.; стандарт глицина, 98,0 %; многоэлементный стандартный раствор высокой степени чистоты. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 с приставкой НПВО на кристалле алмаза; программное обеспечение – OMNIC.

Результаты и обсуждение

Хелатные соединения (от лат. *chelate*, клешня) – это внутрикомплексные или циклические комплексные соединения, образованные при взаимодействии ионов металлов с полидентатными лигандами. Провели сравнение спектров образцов глицината цинка, глицината меди, глицината марганца с исходными реагентами (целлюлозой, метионином, глицином, сульфатом меди (II), сульфатом цинка, сульфатом марганца). При сравнении ИК-спектров хелатных комплексов с исходными солями, аминокислотами и целлюлозой в реакционной смеси совпадений не определялось. Для всех образцов регистрировали по 8 спектров (по 32 сканирования каждый), меняя степень прессования образца на монокристалле, затем каждый спектр обрабатывали с поправкой на НПВО и импортировали в программу OMNIC. Дальнейшую работу с данными проводили в программе TQanalyst.

Для каждой модели использовали набор обучающих данных из ИК-спектров 5 калибровочных смесей с концентрацией от 5 до 98 % (по 8 спектров для каждого образца). Диапазон сканирования – 400–4000 см⁻¹; время регистра-

ции ИК-спектра составило 47 с. Использовали автоподавление атмосферы. Разрешение – 4; усиление – 4; диафрагма – 200. Детектор: DTGS НПВО. Проверки моделей проводили с помощью двух валидационных образцов (25 % хелата и 75 % целлюлозы; 80 % хелата и 20 % целлюлозы). Используя хемометрические подходы [3] к анализу данных, были построены калибровочные модели на основе закона Бугера-Ламберта-Бэра, а также методов CLS, SMLR, PCR, PLS.

В качестве калибровочных диапазонов выбирали участки спектра, в которых были выявлены наибольшие изменения в результате хелатирования. Сравнивали типы калибровки по величинам RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration – среднеквадратический остаток калибровки) и RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction – среднеквадратичный остаток прогноза), а также по коэффициентам корреляции.

Калибровочные модели, полученные по закону Бугера-Ламберта-Бэра, методу наименьших

квадратов (CLS) и методу обратных наименьших квадратов (SMLR) показали существенно более высокие значения величин ошибок RMSEP и RMSEC, по сравнению с проекционным методом PLS, который показал наилучшую корреляцию (R^2). Таким образом, наилучшие результаты были достигнуты с использованием калибровки по методу PLS, ввиду минимальных различий в величинах RMSEC и RMSEP, что является признаком сбалансированной калибровочной модели. Расчеты коэффициентов калибровочной характеристики выполнялись системой обработки данных в автоматическом режиме. Калибровочная зависимость считалась приемлемой, если значение квадрата коэффициента корреляции для калибровочной кривой каждого анализируемого аналита было не менее 0,98.

Подобранный режим позволил регистрировать глицинаты цинка, меди и марганца.

Список литературы

1. Никифорова З. Н., Орлова Ю. С., Прийма А. Д., Хрущев А. Ю., Диас Хименес К. А., Небера Е. А., Бакай К. А., Точиева О. Н., Грицюк В. А. Определение метионинатов кобальта, меди, цинка и марганца в кормовых добавках методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. В сборнике: *Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. В 2-х томах.* – Томск, 2022. – С. 379–380.
2. Hill G. M., Shannon M. C., *Copper and Zinc Nutritional Issues for Agricultural Animal Production. Biological Trace Element Research*, 2019, 188: 148–15.
3. Rodionova O. Ye., Esbensen K. H., Pomerantsev A. L. *Application of SIC (Simple Interval Calculation) for object status classification and outlier detection comparison with PLS/PCR. J. Chemom.*, 2004, 18: 402.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ *Centaurea scabiosa L. (Asteraceae)*

Ю. А. Николаева, В. Э. Мамедова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. В. Кривошеков

ФГБОУ МЗ РФ Сибирский государственный медицинский университет
634050, г. Томск, ул. Московский тракт, 2 ст. 7, irinanikolaeva11081982@mail.ru

Введение. Явление антибиотикорезистентности микроорганизмов, возникающее при использовании лекарственных препаратов синтетического происхождения, стимулирует разработку и поиск высокоэффективных и малотоксичных лекарственных средств.

Многолетнее травянистое растение, распространенное в Западной Сибири – Василек шероховатый, является представителем сем. *Asteraceae*.

Основными биологически активными веществами василька шероховатого являются сескви-

терпеновые лактоны, которые характеризуются широким спектром биологической активности: противоопухолевая, антималярийная, противомикробная, противогрибковая, противовоспалительная, ростостимулирующая [1]. В частности, гроссгемин и цинаропикрин, сесквитерпеновые лактоны гвайанового типа, обладают выраженным антигельминтным действием. Для их определения в растительном сырье использовался обращенно-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [2], УФ-спектрометрический метод мало эффективен, вследствие отсутствия хромофорных групп в структуре цинаропикрина и гроссгемина.

Цель исследования. Определение оптимального соотношения сырье/экстрагент и района, в котором произрастает *Centaurea scabiosa* L., с максимальным содержанием сесквитерпеновых лактонов гвайанового типа.

Материалы и методы. Сорбционно-хроматографическое определение гроссгемина и цинаропикрина в сырье василька шероховатого. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась методом вариационно-статистического анализа. С помощью критерия Стьюдента оценивалась достоверность получен-

ных результатов. Все расчеты осуществлялись с помощью программы Microsoft Office Excel 97-2003.

Результаты и обсуждения. Для разработки методики количественного определения гроссгемина и цинаропикрина в растительном сырье василька шероховатого в качестве экстрагента использовали ацетонитрил. Экстракцию проводили в соотношении сырье/экстрагент 1/10–1/30 двукратно. Полученные извлечения упаривали на роторном испарителе досуха, затем взвешивали для определения выхода экстрактивных веществ. Идентификацию и количественное определение лактонов в извлечениях проводили на жидкостном хроматографе Милихром А-02 с диодно-матричным детектором, используя в качестве неподвижной фазы колонку Nucleosil -5- C_{18} . По предварительным данным, максимальное количество цинаропикрина и гроссгемина выделяется при экстрагировании в соотношении сырье/экстрагент – 1/20. Район, в котором содержание лактонов в *Centaurea scabiosa* L. максимально – Заварзино. Концентрация гроссгемина = $40,68 \pm 0,044$ мг/г, концентрация цинаропикрина = $108,9 \pm 0,14$ мг/г.

Список литературы

1. Каминский И. П. Динамика накопления сесквитерпеновых лактонов в надземной части василька шероховатого / И. П. Каминский, Е. А. Кранов, Т. В. Кадырова // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 2010. – № 2. – С. 39–41.
2. Каминский И. П. Сесквитерпеновые лактоны василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) / И. П. Каминский, Т. В. Кадырова, Е. А. Краснов.
3. Каминский, И. П. Сесквитерпеновые лактоны василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) / И. П. Каминский, Т. В. Кадырова, Е. А. Краснов, С. А. Ивасенко, С. М. Адекенов // «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений»: мат-лы II междунар. научн. конф. – Алма-Ата, Казахстан, 2007. – С. 194.
4. Каминский И. П. Химико-фармакологическое исследование экстрактов василька шероховатого / И. П. Каминский // Науки о человеке: матер. IX конгр. молодых ученых и специалистов. – Томск, 2008. – С. 112–113.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МИГРАЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ ТОМСКОЙ И НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТЯХ

А. В. Обухова, А. Е. Янюк

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, nastyuffka201095@gmail.com

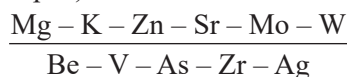
В настоящее время актуальным является выявление закономерностей миграции и накопления химических элементов, а также установление границ диапазона оптимальных концентраций для выявления биогеохимических эндемий, трактуемых как ответные реакции живых организмов на неблагоприятные геохимические условия.

Целью данного исследования является изучение методом ДАЭС с МАЭС особенностей накопления и распределения химических элементов в растительных объектах биогеохимических провинций: г. Новосибирск и г. Томск.

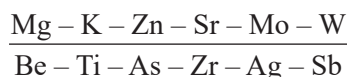
Объектами исследования являются плодово-ягодные виды, являющиеся преимущественно представителями семейства розоцветных (*Rosaceae* Juss.): малина обыкновенная – *Rubus idaeus* L., рябина обыкновенная – *Sorbus aucuparia* L., смородина черная – *Ribes nigrum* L. Навески исследуемых образцов, высушенных воздушным способом, массой 1,000–5,000 г подвергались сухому озолению в муфельной печи при температуре (450–500) °С до постоянной массы [1]. Для анализа методом ДАЭС с использованием комплекса «Гранд» зольные остатки разбавляли графитовым порошком в 20 раз и гомогенизировали в агатовой ступке.

На основании полученных данных мы вывели, так называемые «химические коды» исследуемых объектов.

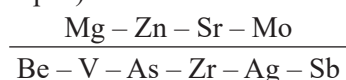
«Химический код» малины обыкновенной (г. Новосибирск):



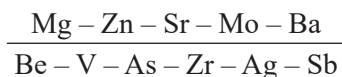
«Химический код» малины обыкновенной (г. Томск):



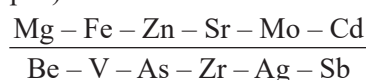
«Химический код» рябины обыкновенной (г. Новосибирск):



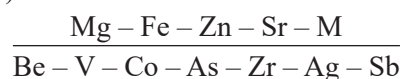
«Химический код» рябины обыкновенной (г. Томск):



«Химический код» смородины черной (г. Новосибирск):



«Химический код» смородины черной (г. Томск):



По результатам исследования определяли биогеохимическую активность вида (БХА), характеризующую общую способность конкретного вида к накоплению микроэлементов (рис. 1). В данной работе установлено, что БХА плодово-ягодных растений малины и смородины, произрастающих в г. Новосибирск выше, чем г. Томск, в особенности для смородины. БХА, а также различия в «химических кодах» одного вида может быть связано как с региональными особенностями, так и с применением удобрений для данного вида ягод.

Таким образом, определена БХА исследуемых плодово-ягодных растений, а также проведено предварительное биогеохимическое сравнение плодово-ягодных растений г. Новосибирск и г. Томск.

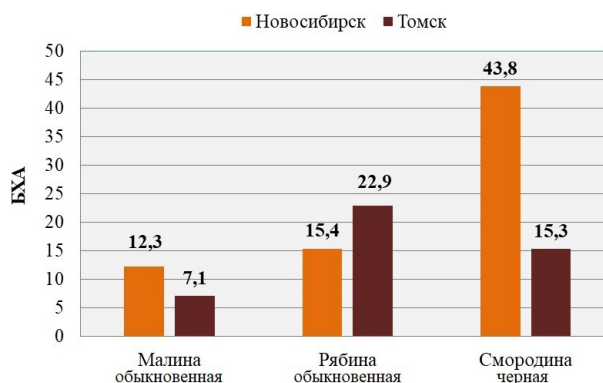


Рис. 1. Биогеохимическая активность видов исследуемых плодово-ягодных растений

Список литературы

1. Отмахов В. И., Рабцевич Е. С., Петрова Е. В., Шилова И. В., Шелег Е. С., Бабенков Д. Е. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2019. – Т. 85. – № 1. – С. 60–66.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

А. А. Огнева, М. И. Шачнева

Научный руководитель – к.т.н., доцент ХИТМСЭ П. Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, angelina.ogneva@mail.ru

С течением времени потребность во фторсодержащих газах для промышленности возрастает. Они нашли свое влиятельное применение в отрасли микроэлектроники. Так, использование только одного трифторида азота NF_3 в изготовлении мощных микропроцессоров с чистотой NF_3 не менее 99,999 %, и менее чистого – 99,9–99,99 % при очистке камер парофазного осаждения и производстве плоско – панельных дисплеев, составляет 80–85 % всего производства трифторида азота. Основная примесь, загрязняющая NF_3 – тетрафторэтан CF_4 , что связано с особенностью производства данного газа

Второй, не менее важный по своему значению газ, гексафторид вольфрама WF_6 , нашел свое применение в микроэлектронике при осуществлении синтеза теллуридных стекол. В частности, с его помощью формируются вольфрамовые пленки в процессе химического осаждения из паровой фазы. Для микроэлектроники требуется высокая степень чистоты WF_6 – 99,9999 % мас., принятая в качестве стандарта, который ограничивает содержание следующих газовых примесей: O_2 , Ar, N_2 , CO_2 , CF_4 , HF, SiF_4 , SF_6 , CO на уровне от 1 до 50 ppmv, а также примеси фторидов металлов.

Для микроэлектронной промышленности требуются фторсодержащие газы высокой чистоты, для их анализа преимущественно применяется ИК-Фурье спектроскопия, которая способна определять примеси, состоящие из полярных молекул, т. е. CO_2 , CF_4 , HF, SiF_4 , SF_6 . Спектрометры с Фурье-преобразованием получают информацию о спектре в форме интерферограммы, путем преобразования из которой

можно получить спектр источника излучения. Так, сравнительно невысоким спектром поглощения, с колеблющейся полосой в интервале 249–250 см^{-1} , обладает гексафторид урана. По нему мы можем определить наличие этого газа в смеси. Такое небольшое значение связано с частичным искажением симметрии молекулы за счет матричного окружения [1].

Среди преимуществ методики ИК-Фурье спектроскопического преобразования, можно отметить, что прибор коррозионно-устойчив во фторидной среде за счет никелевых или монокристаллических газовых кювет и оптических окон, сделанных из лейкосапфира, CaF_2 , BaF_2 , AgCl. Метод инфракрасной спектроскопии Фурье позволяет анализировать фториды на содержание примесей без предварительной пробоподготовки и определять вещества с высокой реакционной способностью. Использование ИК-спектров веществ в паровой фазе устраняет мешающее влияние межмолекулярных взаимодействий, в том числе использование полос поглощения компонентов с высоким давлением повышает чувствительность метода за счет повышенной концентрации в паровой фазе.

Конечно, метод содержит в себе помимо ряда преимуществ и недостатки, такие как невозможность определения неполярных молекул, то есть кислорода, азота, фтора, невозможность определения перфторалканов при их совместном присутствии. Это объясняется тем, что ИК-спектрами обладают только те молекулы, у которых при колебании происходит изменение их электронного дипольного момента, то есть полярные. Проявление эффекта колебательных

спектров у молекул, состоящих из двух атомов объясняется тем, что колебания происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. Исходя из этого, в молекуле содержащей много атомов, будут происходить колебания всех связей.

На мировом рынке по состоянию на начало 2023 года представлено 20 компаний производителей ИК-Фурье спектрометров, зарегистрировавшихся в России, из них 8 локально расположены в Российской Федерации. А именно – ГНПФ «Микротех», ООО «Петролеум технологий» в Москве, ООО «Люмэкс», ООО «Люмэкс-Маркетинг», ООО «Мониторинг», ООО «Инфраспек» в Санкт-Петербурге, ООО НПФ «СИМЕКС», ООО НПФ «Люмэкс-Сибирь» в Новосибирске. А в госреестр средств измерений внесено 68 моделей различных приборов, из

которых 8 принадлежат Российскому производству. Химическая промышленность от общего числа отраслей использования ИК-Фурье спектрометров составляет небольшую часть, ведь они активно применяются в медицине, нефтехимии, в топливной и пищевой промышленности, фармацевтике, экологии, почвоведении, минералогии. Ценовой диапазон на востребованную в самых различных сферах аппаратуру колеблется в ориентировочном диапазоне от 1 до 10 млн рублей.

По результатам проведенного исследования, на докладе конференции будет представлен итоговый обзор по подготовке к контролю качества фторсодержащих газов NF_3 и WF_6 на анализ примесей методом ИК-Фурье спектрометрии.

Список литературы

1. Давлятин Д. И. ИК-спектры и строение фторидов некоторых переходных металлов, изолированных в инертных матрицах. Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2000. – 130 с.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ДИЗАЙНА ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. С. Одегова, А. К. Лавриненко

Научный руководитель – д.х.н. профессор В. В. Виноградов

Национальный исследовательский университет ИТМО
Россия, Санкт-Петербург, odegova.vs@gmail.com

Многие процессы нефтехимии, фармацевтики и пищевой промышленности являются неэкологичными. Однако, стабильные и безопасные глубокие эвтектические растворители (ГЭР) могут решить данную проблему, так как они просты в синтезе и сравнимы по эффективности с органическими растворителями [1]. Несмотря на то, что многие компании и лаборатории заинтересованы в данных веществах, выбор системы под конкретную задачу занимает много времени и зачастую не приводит к оптимальному результату. Набирающие популярность алгоритмы машинного обучения (МО) являются перспективным подходом для решения данной проблемы [2]. На данный момент в литературе уже предложены модели, которые могут предсказывать свойства узкого круга бинарных ГЭР с определенной структурой, но они не решают широкий круг технологических задач [2]. В своей работе

мы предлагаем создать алгоритмы для прогнозирования физико-химических свойств двух- и трехкомпонентных ГЭР с различной структурой исходных соединений, что позволит значительно ускорить дизайн новых ГЭР.

Одним из наиболее важных свойств ГЭР для технологического процесса является плотность, которая не только влияет на эффективность экстракции, но также важна при организации производства [2]. Поэтому нами была собрана уникальная база данных, содержащая более 4000 строк с информацией по плотностям бинарных и трехкомпонентных ГЭР, измеренных при различных температурах и мольных долях (Рис. 1А).

База данных включает все выделенные на данный момент типы ГЭР (Рис. 1А), классифицируемые по структуре исходных веществ. Тем не менее, из-за большей популярности бинар-

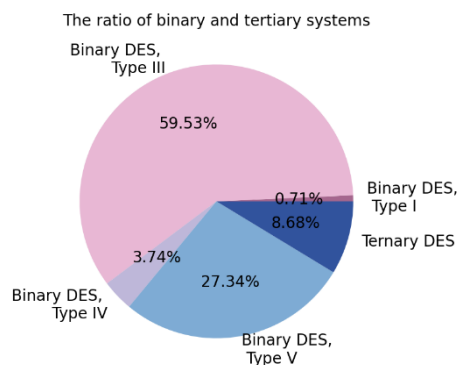


Рис. 1. Диаграмма распределения ГЭР с различной структурой в собранной базе данных

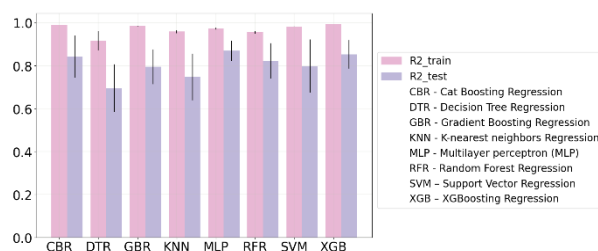


Рис. 2. Метрика R^2 (доля дисперсии) для классических моделей МО

ных ГЭР, состоящих из органических веществ и четвертичных аммониевых солей, база данных оказалась несбалансированной, поэтому при разработке алгоритмов были использованы веса для повышения важности малочисленных классов. Для построения моделей машинного обучения необходимы дескрипторы – параметры, которые подаются на вход модели. Они описывают геометрические свойства молекулы, количества структурных групп, а также мольную долю и температуру, при которых была измерена плотность. Наиболее важными дескрипторами оказались количество гетероатомов, Ван-дер-Ваальсов объем молекул, а также количество групп мочевины. Для предсказания плотности были использованы классические модели машинного обучения (Рис. 1Б). Оценка достоверности проводилась с использованием перекрестной проверки “mixtures out”, применимой для смесей

веществ. При такой кросс-валидации все точки, относящиеся к одной и той же смеси, присутствуют либо в обучающей, либо в выборке для валидации, но никогда одновременно в обеих выборках. Наиболее эффективными алгоритмами оказались Cat Boosting Regression и eXtreme Gradient Boosting, которые способны предсказывать плотность двух- и трехкомпонентных ГЭР различного состава с точностью на кросс-валидации $R^2 = 0,85$, а также с низким RMSE < 0,07.

В работе показана возможность создания моделей машинного обучения, способных предсказывать плотность ГЭР с высокой точностью для различных типов бинарных и трехкомпонентных ГЭР. Это исследование показывает возможность прогнозирования других физико-химических свойств глубоких эвтектических растворителей, что позволит проводить направленный дизайн ГЭР.

Список литературы

1. Hansen B. B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.*, 2021. – Vol. 121. – № 3. – P. 1232–1285.
2. Abdollahzadeh M., et al. Estimating the density of deep eutectic solvents applying supervised machine learning techniques. *Sci Rep.*, 2022. – 12. – 4954.

СЕЛЕКТИВНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВЕОЛА ИЗ КАРВОНА НА Pd/Al₂O₃

Т. Ю. Осадчая, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, А. В. Афинеевский, А. Ю. Меледин
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Т. Ю. Осадчая

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
Россия, Иваново, Шереметевский пр., 7, osadchayatyu@gmail.com

На текущем уровне развития научных исследований по получению карвеола основная проблема заключается в определении оптимальных условий гидрогенизации карвонов в мягких

условиях, в различных растворителях и при различных температурах, чтобы достичь полной конверсии карвонов и повысить селективность катализаторов. Давление оказывает незначи-

тельное влияние на реакционный путь гидрогенизации карвона. Основными причинами этого могут быть величина загрузки катализатора, температура и природа растворителя.

Карвеол используется во многих различных отраслях промышленности, некоторые из них используются в качестве ингредиента ароматизаторов или фармацевтических препаратов. Карвеол также используется в шампунях, мыле, других косметических веществах и некоторых чистящих и моющих средствах. Поскольку мировое потребление карвеола составляет от 0,1 до 1 тонны в год, это свидетельствует о том, что он не используется в повседневных продуктах, а только в более дорогих и качественных продуктах [1].

Селективность процесса получения карвеола из карвона относительно низка для большинства обычных катализаторов, которые используются для восстановления карвона, и большинство из них даже не производит карвеол. Обычно используемые катализаторы используют Pt/Al_2O_3 при 313 К и атмосферном давлении в качестве основы катализатора, но это дает очень низкий выход карвеола.

Селективное гидрирование карбонильной группы карвона является альтернативным путем, однако исследования ограничены низким выходом целевого соединения, в котором участвуют в основном Pt-катализаторы. Целью данного исследования является максимальное получение карвеола из карвона с использованием катализатора Pd/Al_2O_3 , активного и селективного в процессах гидрирования при температуре и давлении окружающей среды, где используются растворители с различной растворимостью в водороде – этанол, метанол, гексан, толуол – будет рассматриваться впервые.

Список литературы

1. Bhatia S., McGinty D., Letizia C. *Fragrance material review of carveol // Food and Chemical Toxicology*, 2008. – P. 85 – 87.
2. Atta-ur-Rahman. *Studies in Natural Products Chemistry // Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones. Chapter 7*, 2013. – P. 233–267.
3. Morica C., Tumino G., & Vakeria T. *Chapter 35. Carvone Oils // Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Academic Press*, 2016. – P. 309–316.

Влияние растворителя в реакции жидкофазного гидрирования карвона, обычного терпена, получаемого из биомассы (мировое производство 90 тонн в год), на палладиевом катализаторе, нанесённым на оксид алюминия исследовали в достаточно мягких условиях ($273\text{ K} \leq T \leq 323\text{ K}$; $P = 1\text{ бар}$). Методы исследования катализатора включали атомно-абсорбционную спектроскопию, термопрограммированное восстановление, хемосорбцию водорода и просвечивающую электронную микроскопию.

Контроль кинетики был чётко установлен через экспериментальное изменение размера частиц катализатора, скорости перемешивания, соотношения подачи катализатор : карвон, а также температуры. Установлено, что образование карвеола не происходит в среде этанола с ростом образования карвакрола при повышенных температурах. Изменение полярности растворителя влияет на распределение продуктов, при этом карвеол образуется в толуоле и гексане.

Достигнутое образование карвеола (до 7 моль карвеола/гPd·ч) на Pd/Al_2O_3 в толуоле и гексане превышает (в 900 раз) значения, указанные в литературе для платины [2, 3]. Карвеол не образуется в этаноле и метаноле независимо от температуры.

Каталитическая активность хорошо коррелирует с критическими характеристиками катализатора.

Практическая часть работы выполнена по государственному заданию на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть работы выполнена в соответствии с планом Гранта Президента МК-4147.2022.1.3.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГРУПП ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. И. Панюкова¹, К. Осипов²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. Ю. Савонина¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
119991, Москва, ул. Косыгина, 19

²ООО «Страта Солюшенс»

141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9, daria.paniukova@gmail.com

Исчерпание ресурсного потенциала традиционных легких нефтей, вызванного ежегодным увеличением мирового потребления энергии, ориентирует нефтяные компании на разработку месторождений и вовлечение в нефтеперерабатывающие процессы нетрадиционного тяжелого нефтяного сырья (ТНС). К ТНС относятся тяжелые нефти, битуминозные нефти (ГОСТ Р 51858-2020) [1] и природные битумы.

Характеристики, позволяющие составить представление о качестве ТНС, определяют при помощи комплекса физико-химических методов анализа. Наряду с такими важными характеристиками ТНС как плотность и вязкость не менее значимой является групповой углеводородный (УВ) состав, который показывает распределение структурных УВ классов в нефтяном сырье и объясняет его химическое поведение, стабильность в процессах транспортировки, хранения, переработки [2].

Групповой состав формируют четыре группы УВ соединений: насыщенные УВ (*Saturates*), ароматические УВ (*Aromatics*), смолы (*Resins*) и асфальтены (*Asphaltenes*), разделяющиеся по SARA-схеме в соответствии с их растворимостью и полярностью. Существует три основных хроматографических метода исследования группового состава: автоматизированные – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПВД); ручной – жидкостно-адсорбционная хроматография (ЖАХ) [2–4].

Несмотря на очевидные функциональные преимущества автоматизированных методов, классический гравиметрический метод ЖАХ по-прежнему составляет им конкуренцию. Главное достоинство ЖАХ – обеспечение разделения УВ по традиционной SARA-схеме с получением достоверных количественных результатов. Стоит отметить, что для каждого метода разработаны исследовательские и стандартные методики

(ASTM D 2007, ASTM D 4124, ASTM D 7419, ASTM D 6379, IP 469 и т.д.), а полученные с их применением результаты не коррелируют между собой даже в рамках одного метода. Проблемы повторяемости и воспроизводимости результатов анализа группового УВ состава стали предметом большого количества исследований [5].

В связи с этим в настоящей работе на примере ТНС проведены исследования SARA-состава методом ЖАХ с применением различных методик (ASTM D 4124 и методика, разработанная АО ВНИИ НП) для выявления особенностей разделения УВ групп. Объектами анализа стали: тяжелая нефть ($\rho_1 = 891 \pm 16$ кг/м³), битуминозная нефть ($\rho_2 = 966 \pm 10$ кг/м³) и гудрон, подобный по свойствам природному битуму ($\rho_3 = 1007 \pm 4$ кг/м³). В обоих случаях хроматографическому разделению подвергали мальтеновую часть ТНС, полученную после предварительного выделения асфальтенов. В качестве сорбентов согласно методикам использовали оксид алюминия и силикагель разных марок. По результатам исследований:

- обнаружены количественные корреляции результатов SARA-составов ТНС, полученных с применением выбранных методик ЖАХ;
- выявлены схожие тенденции распределения УВ групп во всех образцах ТНС независимо от применяемой методики;
- изучены морфология поверхности и элементный состав образцов сорбентов с использованием СЭМ с энергодисперсионной приставкой;
- отмечено влияние характеристик применяемых в работе сорбентов на возможность проведения и качество хроматографического разделения образцов ТНС;
- предложено перспективное направление внедрения полученных экспериментальных данных.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51858-2020 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 14 с.
2. Karevan A., Zirrahi M., and Hassanzadeh H. // *ACS Omega*, 2022. – V. 7. – № 22. – P. 18897–18903.
3. Rezae S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F. M. // *Petroleum Science and Technology*, 2020. – V. 38. – № 21. – P. 955–961.
4. Bissada K. K., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. // *Organic Geochemistry*, 2016. – V. 95. – P. 21–28.
5. Sieben V. J., Stickel A. J., Obiosa-Maife C., Rowbotham J., Memon A., Hamed N., Ratulowski J., and Mostowfi F. // *Energy&Fuels*, 2017. – V. 31. – № 4. – P. 3684–3697.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИПТАНТРИНА, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ, МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

С. Е. Патласова

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР НИ ТПУ Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, patlasovase@gmail.com

Разработка новых фармацевтических субстанций, обладающих способностью селективно ингибировать фермент с-Jun N -концевые киназы (JNK), которое принимает участие в ряде физиологических процессов (воспалительные реакции, апоптоз, некроз и др.), является важной задачей. Лекарственные препараты, созданные на основе данных фармацевтических субстанций, могут найти применение в терапии различных заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых заболеваний (ишемия, инсульт и др.) [3].

В результате исследований [2] было обнаружено ингибирующее действие некоторых производных индоло[2,1-b]хиназолин-6,12-диона (триптантрина) на JNK. Триптантрин – это алкалоид, обладающий антибактериальной, противовоспалительной, противоопухолевой активностью, содержащийся в некоторых видах растений, микроорганизмов и грибах *Candida lipolytica* [1, 3]. На данный момент особенный интерес представляет производное триптантрина 6-(ацетоксиимино)индоло[2,1-b]хиназолин-12(6Н)-он, которое обладает наиболее высокими показателями относительно ингибирования JNK [2].

Кроме того, в результате исследований было выявлено, что ряд производных триптантрина обладает люминесцентными свойствами. В работе [3] были исследованы некоторые люминесцентные свойства (длины волн возбуждения и люминесценции, интенсивность люми-

несценции) ряда производных триптантрина. Кроме того, автором [3] была разработана методика количественного определения флуориметрическим методом 6-(((перфторфенил)метокси)имино)индоло[2,1-b]хиназолин-12(6Н)-она. В качестве растворителя выступает ацетонитрил. В перспективе можно предположить возможность их использования в качестве люминесцентных меток.

Триптантрин (индоло[2,1-b]хиназолин-6,12-дион) и его новые производные, отличные от работы [3], в том числе и 6-(ацетоксиимино)индоло[2,1-b]хиназолин-12(6Н)-он, предоставлены НИ ТПУ НОЦ Н.М. Кижнера для проведения исследования люминесцентных свойств.

В качестве растворителя использовался ацетонитрил, концентрация производных триптантрина в растворе составляла 0,001 моль/дм³. С помощью синхронного сканирования определяли длину волны возбуждения для триптантрина и каждого его производного. Они находятся в диапазоне от 400 до 420 нм. Спектр регистрации люминесценции снимали в диапазоне от 400 нм до 600 нм, в результате чего были установлены максимумы их люминесценции.

Кроме того, были определены квантовые выходы производных триптантрина. Было замечено, что производные триптантрина, за исключением 6-(((бензо[d][1,3]диоксол-5-карбонил)окси)имино)индоло[2,1-b]хиназолин-12(6Н)-о-

на, имеют более высокие значения интенсивности люминесценции при одинаковых концентрациях растворов, а также более высокие значения квантового выхода, чем триптантрин.

Также была исследована зависимость интенсивности сигнала люминесценции 6-(ацетоксиимино)индоло[2,1-*b*]хиназолин-12(6H)-он от его концентрации и разработана флуориметрическая методика его количественного определения, как перспективной субстанции для создания лекарственного препарата. Кроме того, были определены метрологические характеристики разработанной методики.

Таким образом, были исследованы люминесцентные свойства производных триптантрина: определены длины волн возбуждения и люминесценции, интенсивность люминесценции растворов с концентрацией 0,001 моль/дм³, квантовые выходы. Также была разработана флуориметрическая методика количественного определения 6-(ацетоксиимино)индоло[2,1-*b*]хиназолин-12(6H)-она, обладающего ингибирующими свойствами относительно JNK.

Авторы выражают признательность НИ ТПУ НОЦ Н. М. Кижнера, Хлебникову А. И. и Коврижиной А. Р. за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Список литературы

1. Kovrizhina A. R.; Kolpakova A. A.; Kuznetsov A. A.; Khlebnikov A. I. // *Molbank*, 2022. – № 4: M1451. – P. 1–7.
2. Schepetkin I. A., Kovrizhina A. R., Stankevich K. S., Khlebnikov A. I., Kirpotina L. N., Quinn M. T., Cook M. J. // *Front Pharmacol*, 2022. – Vol. 13: 958687. – P. 8–21.
3. Кирсанова И. В. *Магистерская диссертация*. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), 2021. – 129 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРУНТА Г. ПЕРМИ

М. В. Першина, М. С. Самойлов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. Д. Аснин

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, mvpersh@yandex.ru*

Миграция загрязняющих веществ в грунте зависит от его свойств. На глубину проникновения влияет не только минеральный состав почвенных частиц, но и их размер, площадь удельной поверхности, объем пор и т. д. Морфологические свойства грунтов, как правило, изучаются без связи с их адсорбционной способностью, а данные по характеристикам получают на образцах с глубины не более 1 м, то есть на плодородном слое почвы, в совокупности с изучением биотических факторов. Изучение и морфологии, и адсорбционных характеристик грунта Перми и Пермского края является важным этапом при исследовании распространения загрязнителей органической природы, в частности, при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья. Для выполнения расчетов миграции загрязняющих веществ в литосфере необходимо знать как структуру проницаемой

среды, так и ее адсорбционные свойства. Знание этих двух групп характеристик, которые должны определяться экспериментально, и закономерностей, управляющих динамикой миграции в почвах и грунтах, позволит строить математические модели для предсказания распространения поллютантов в зонах возможной утечки нефтепродуктов.

Образцы грунта были получены из скважин в долине реки Данилиха на территории г. Перми. Каждой скважине соответствует десять глубин отбора от 0,5 до 9,5 м. Грунты были доведены до воздушно-сухого состояния и просеяны в соответствии с ГОСТ 12536-2014.

Минералогический состав образцов грунта был определен с помощью рентгенофазового анализа [1, 2]. Все исследованные пробы содержали кварц (22–45 %), плагиоклазы (15–27 %), полевой шпат (4–13 %) и глинистые минералы

(до 40 %). Глинистая фракция представлена по большей части смектитами (70–93 %), а также содержит хлорит и иллит.

Характеристики пористой структуры проб грунта были определены методом адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К. Параметры удельной поверхности определяли по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием алгоритма Рукероля [3]. На рисунке 1 приведена изотерма адсорбции/десорбции для образца исследуемого грунта. Наличие петли гистерезиса позволяет отнести полученную изотерму к типу H3 по ИЮПАК, который характерен для агрегатов пластинчатых частиц, что типично для глинистых материалов.

Удельная поверхность по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$ лежит в диапазоне 23–45 м²/г; удельная поверхность микропор, определенная по модифицированному уравнению Дубинина-Радушкевича

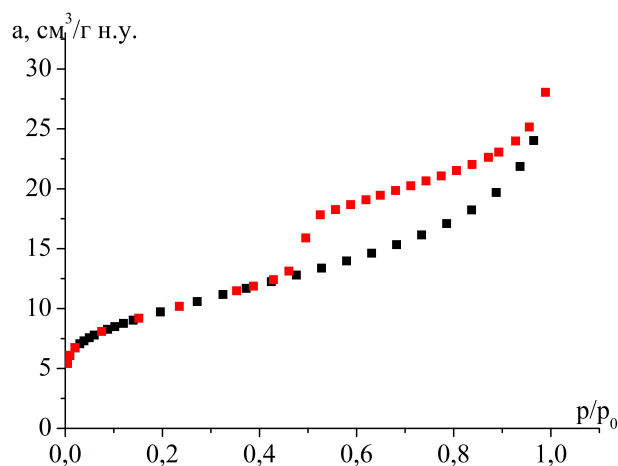


Рис. 1. Пример изотермы адсорбции/десорбции азота образца грунта: черным цветом показана адсорбционная ветвь, красным – десорбционная

(при введении дополнительного члена в виде уравнения Генри) составляет 10–20 м²/г.

Список литературы

1. Рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых горных пород: Методические рекомендации. – Пермь: ПГНИУ, 2015.
2. Рентгенографический количественный фазовый анализ осадочных горных пород: Методические рекомендации / ПГНИУ. – Пермь, 2015.
3. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007. – V. 160. – P. 49–56.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛПАРАБЕНА

И. В. Петришина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. И. Липских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, ivp23@tpu.ru

Парабены являются сложными алкильными эфирами парагидроксibenзойной кислоты, используются в качестве консервантов для продуктов питания, косметики и фармацевтических препаратов с целью предотвращения роста бактерий и микробов. Последние исследования показали, что повышенная концентрация содержания парабенов в продукции нарушают функцию гормонов, что связано с риском рака молочной железы и репродуктивной функции [1].

Данная работа посвящена разработке методики определения метилпарабена (МП) вольтамперометрическим (ВА) методом в модельных средах. Рабочий графитовый электрод, в качестве вспомогательного и электрода сравнения – хлоридсеребряный. Эксперименты проводи-

лись на ВА анализаторе TA-Lab (Томьяналит, г. Томск).

Изучение воздействия pH раствора на сигнал электроокисления МП проводили в буферном растворе Бриттона-Робинсона в диапазоне pH от 2,0 до 10,0. По мере увеличения pH фонового электролита наблюдается увеличение тока электроокисления и смещение потенциала пика в менее электроположительную область. В связи с тем, что в нейтральной среде наблюдается ярко выраженный сигнал с максимальной интенсивностью, для дальнейших исследований был выбран pH 6,02.

Для оценки влияния потенциала и времени накопления изучали область значений в диапазоне от –1,5 В до 1,5 В, при содержании МП в

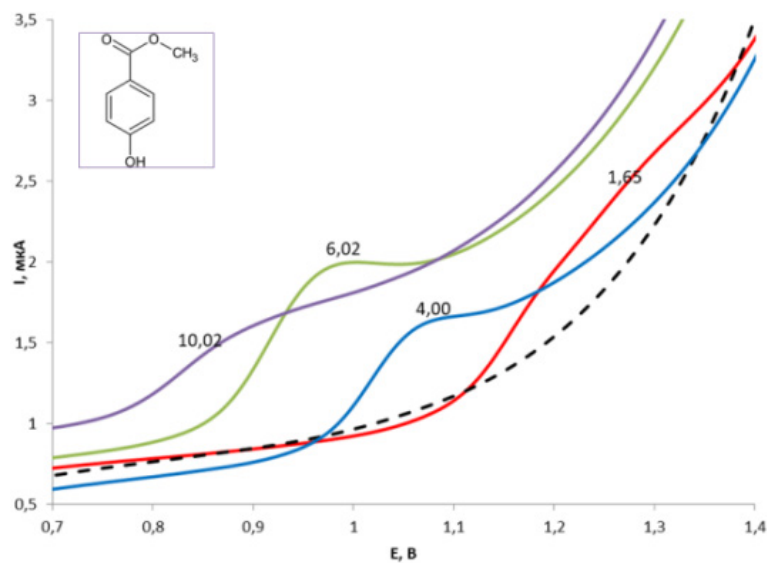


Рис. 1. Вольтамперограммы электроокисления МП в буферном растворе Бриттона-Робинсона при различных рН; $W = 80$ мВ/с, $C(\text{МП}) = 0,01$ М

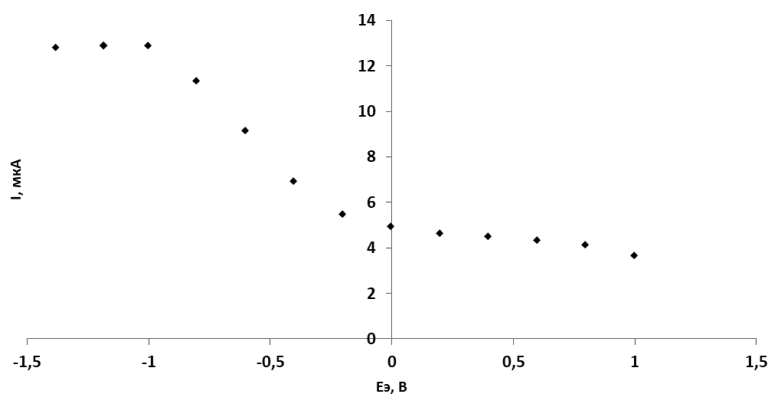


Рис. 2. Зависимость тока электроокисления от потенциала накопления в буфере Бриттона-Робинсона рН 6,02; $C(\text{МП}) = 0,01$ М

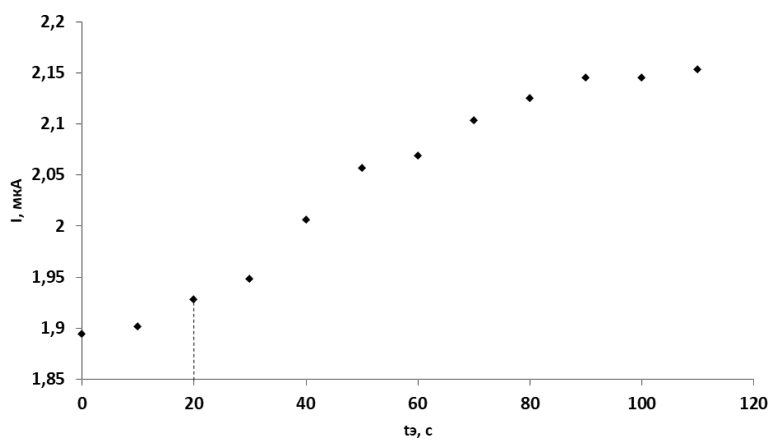


Рис. 3. Зависимость тока электроокисления от времени накопления в буфере Бриттона-Робинсона рН 6,02

электрохимической ячейке 0,01 М. При переходе от положительной к отрицательной области интенсивность сигнала МП увеличивается, после $E_3 = -1$ В зависимость выходит на предел.

Для оценки и выбора времени накопления исследовали область значений от 0 до 120 с. При увеличении времени накопления до 20 с наблюдается рост интенсивности электрохимического сигнала МП, который при последующем увеличении времени изменяется мало.

При выбранных рабочих условиях при увеличении концентрации МП в растворе, происходит пропорциональное увеличение тока электроокисления в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ М с уравнением регрессии $I = 0,0111C + 0,0101$ ($R^2 = 0,9939$).

Таким образом, показана возможность определения метилпарабена на графитовом электроде при рН 6,02 в достаточно широком диапазоне определяемых концентраций.

Список литературы

1. Michalkiewicz S., Jakubczyk M., Skorupa A. *Voltammetric Determination of Total Content of Parabens at a Carbon Fiber Microelectrode*

in Pharmaceutical Preparations. Int. J. Electrochem. Sci., 2016. – V. 11. – P. 1661–1675.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЭКСТРАКЦИИ ЭРИТРОЗИНА ИЗ ПИЩЕВЫХ МАТРИЦ

Е. М. Плешак¹, С. М. Лещев², Л. Л. Бelyшева¹
Научный руководитель – д.х.н., профессор С. М. Лещев²

¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Академическая, 8, epleshak@mail.ru

²Белорусский государственный университет
Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4, leschev.sergey54@gmail.com

Синтетические красители (СК) широко применяются в производстве пищевых продуктов. Производители часто используют СК, так как они отличаются стойкостью, разнообразием цвета. В Республике Беларусь и на территории стран-участников ЕАЭС разрешается содержание СК в пищевой продукции от 50 до 500 мг/кг в соответствии с требованиями Технического регламента 029/2012, также не допускается использование красителя эритрозина (Е 127) в пищевых продуктах [1].

Существуют методы определения в жидких пищевых продуктах Е 127 в присутствии других синтетических красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [2, 3]. Представленные методы не могут быть использованы во внелабораторных условиях и представляться экспрессными, так как предусматривают применение высокотехнологичного оборудования.

В связи с этим целью работы являлась разработка метода селективного экспресс-определения Е 127 в присутствии кислотных синтетических красителей (Е 102, Е 104, Е 110, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129, Е 131, Е 132, Е 133, Е 142, Е 143, Е 151, Е 155) в жидких пище-

вых продуктах, позволяющего оптимизировать анализ и проводить испытания без применения сложного аналитического оборудования.

Поставленная цель достигалась следующим образом: осуществляли выделение эритрозина из пробы путем ее подкисления до рН 1 с помощью 1 М раствора соляной кислоты, экстрагирования хлороформом, упаривания растворителя и разбавления экстракта в буферном растворе со значением рН 8,8, после чего визуальное оценивали окраску раствора, отсутствие розовой окраски свидетельствовало об отсутствии Е 127, наличие розовой окраски – о присутствии в образце Е 127, при этом его количественное определение проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 527 нм.

Положительный эффект достигался за счет того, что кислотные ионогенные красители (Е 102, Е 104, Е 110, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129, Е 131, Е 132, Е 133, Е 142, Е 143, Е 151, Е 155), которые разрешены к использованию при производстве пищевых продуктов, при рН 1 растворимы в водной фазе, при этом Е 127 имеет кислотную форму, которая выпадает в осадок, но хорошо растворима в хлороформе, поэтому в данных условиях стало возможным

отделить эритрозин от других пищевых красителей, что позволило селективно и быстро (в течение 10 минут) проводить определение эритрозина в винах, соках, напитках.

В результате достигается оптимизация испытаний за счет возможности проведения анализа во внелабораторных условиях (например, при проведении таможенных испытаний) без использования высокотехнологичного оборудо-

вания. Возможно также проведение количественного определения Е 127 спектрофотометрическим методом.

Предел обнаружения Е 127 в жидких пищевых продуктах по разработанному методу за счет концентрирования составил 1,2 мг/кг, что сопоставимо с пределом обнаружения красителя (1,0 мг/кг) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии по [2].

Список литературы

1. ТР ТС 029/2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. – Минск, 2019.
2. СТБ 2547-2019. Продукция пищевая. Метод определения красителей с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Минск: Госстандарт, 2019. – 20 с.
3. Vlase L. // *Revue Roumaine de Chimie*, 2014. – V. 59. – № 9. – P. 719–725.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АЦИКЛОВИРА И ПАРАЦЕТАМОЛА НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А. А. Поздняк, А. В. Гедмина, И. А. Челнокова, Е. А. Латыпова, Л. Г. Шайдарова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. Г. Шайдарова

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская 18, anya_pozdnyak@mail.ru

В соответствии с рекомендациями Центра по контролю заболеваний ацикловир следует назначать с парацетамолом при лечении ветряной оспы у детей. [1]. Согласно исследованиям последних лет, в которых участвовало более двухсот тысяч детей по всему миру в возрасте 6–7 лет, было выявлено увеличение рисков возникновения бронхиальной астмы в 1,61–3,23 раза при приеме парацетамола детьми до 1 года [2]. Выявленная зависимость связана с тем, что при метаболизме парацетамола, слизистой дыхательных путей расходуется глутатион, это приводит к повышению воздействия оксидантов на организм. Кроме того, побочным действием, как парацетамола, так и ацикловира является негативное действие на печень, проявляющееся при передозировках этих лекарственных средств [1]. Поэтому существует необходимость контролировать соответствие препаратов регламентированным нормам (в случае использования дженериков) и их содержание в организме человека, во избежание случаев передозировки и проявления негативного влияния на детский организм при лечении ветряной оспы.

В настоящей работе для определения ацикловира и парацетамола в условиях проточ-

но-инжекционной системы, методом циклической вольтамперометрии были разработаны композитные электроды на основе осажденных частиц золота, иммобилизованных в пленку из поливинилпирролидона (Au-ПВП) или восстановленного оксида графена (Au-ГО_{вос}). Для создания композитных электродов была применена трехэлектродная ячейка состоящая из рабочего – стеклоуглеродного электрода (СУ), вспомогательного – платинового электрода, в качестве электрода сравнения был использован хлорид-серебряный электрод. Вольтамперометрический анализатор Экотест-ВА (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) применялся как преобразователь сигнала.

Величина электрокаталитического эффекта зависит от условий получения композитов. Для композита Au-ГО_{вос}-СУ иммобилизацию оксида графена проводили методом «капельного испарения» с последующим восстановлением иммобилизованного оксида графена. Осаждение частиц золота проводили в потенциостатическом режиме при контролируемом потенциале. Так, наибольшие величины прироста тока для парацетамола и ацикловира наблюдаются при осаждении золота при $E = 0,3$ В в течении 180 секунд

в растворе с pH 2,0, для объема иммобилизованной суспензии, равном 3 мкл, и продолжительности восстановления ГО в течении 15 циклов.

В случае Au-ПВПР-СУ, анионообменную пленку получали инкубированием СУ в ацетонитрильном растворе ПВПр (массой 0,005 г), фоновый электролит LiClO_4 . Наибольший каталитический эффект регистрируется при окислении субстратов при времени осаждения золота 120 секунд в кислых средах с pH 2,0

Показана возможность использования композитных электродов Au-ГО_{вос}-СУ и Au-ПВПР-СУ для амперометрического детектирования парацетамола и ацикловира в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Для проведения ПИА использовали установку, содержащую перистальтический насос, инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство [3]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок внутренним

диаметром 2,0 мм. В качестве потока-носителя использовали 0,01 М раствор серной кислоты. Инъекцию пробы осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану.

Оценено влияние на величину аналитического сигнала парацетамола и ацикловира от электрохимических (потенциал детектирования (E_n)) и гидродинамических параметров (объем пробы (V) и скорость потока-носителя (u)) проточной системы. Так, наилучшими условиями регистрации ПИА-сигнала при детектировании парацетамола являются: $E_n + 0,70$ В, V 0,70 мл, $u = 27,5$ мл·мин⁻¹, а для ацикловира: $E_n + 1,15$ В, V 0,90 мл, $u = 27,5$ мл·мин⁻¹. Нижняя граница определяемых содержаний парацетамола и ацикловира составляет 5×10^{-8} М и 1×10^{-8} М соответственно.

Использование ПИА приводит к улучшению воспроизводимости, стабильности электрокаталитического отклика ХМЭ и позволяет автоматизировать процесс анализа.

Список литературы

1. Adhikari B.-R., Govindhan M., Schraft H., Chen A. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. – № 780. – P. 241–248.
2. Делягин В. М. // *Consillium medicum*, 2013. – № 3. – С. 37–42.
3. Шайдарова Л. Г., Зиганишина С. А., Тихонова Л. Н., Будников Г. К. // *Журнал аналитической химии*, 2003. – Т. 58. – № 12. – С. 1277–1284.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСЕКТИЦИДА АМИТРАЗ В МЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И МЕТОДА ТАНДЕМНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. Г. Полоневич¹, С. М. Лещев², Л. Л. Бельшева¹
Научный руководитель – д.х.н., профессор С. М. Лещев

¹Научно-практический центр гигиены
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Академическая, д. 8, gannapalanevich@gmail.com

²Белорусский государственный университет
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14, leschev.sergey54@gmail.com

Инсектицид амитраз применяют в пчеловодстве для борьбы с клещем *Varroa*, вызывающим у насекомых заболевание варроатоз. Данное вещество токсично и при попадании в организм человека может вызвать острое отравление [1]. Для контроля содержания данного контаминанта в меде разработали приемлемую для рутинных исследований, селективную методику количественного определения [2].

Методика включает два этапа: пробоподготовку меда и количественное определение методом тандемной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС).

Для подготовки образцов использовали жидкость-жидкостную экстракцию *n*-гексаном из водных подщелаченных растворов меда. В качестве экстрагента использовали *n*-гексан, поскольку неполярный, амитраз хорошо в нем растворим (экспериментальная оценка раство-

римости амитраза составила $3,0 \cdot 10^4$ мкг/мл), в то время как большинство мешающих компонентов меда – главным образом сахара – не растворимы. Таким образом, извлечение амитраза н-гексаном из меда селективно и не требует дополнительной очистки. Улучшение стабильности лабильного аналита обеспечивали щелочным рН, растворяя мед в водном растворе аммиака для последующей экстракции.

К навеске меда массой 1,0 г, вносили аликвоту раствора дейтерированного амитраза- D_3 в качестве внутреннего стандарта. Навеску растворяли в 5 мл (90 ± 10) мМ водного раствора аммиака, из полученного раствора экстрагировали амитраз 5 мл н-гексана при перемешивании в течение (3 ± 1) мин. Далее пробы центрифугировали для разделения водной и органической фаз. Органический слой количественно отбирали и упаривали в токе азота при 30–35 °С практически до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мМ водно-ацетонитрильном растворе аммиака. Полученный раствор фильтровали через мембранный шприцевой фильтр из регенерированной целлюлозы и исследовали методом ВЭЖХ-МС/МС.

Для ВЭЖХ-МС/МС исследований в качестве неподвижной фазы использовали обращеннофазную хроматографическую колонку с привитыми углеводородными радикалами C18 (длина колонки 150 мм, диаметр – 2,1 мм, размера частиц сорбента – 3,5 мкм), в качестве компонентов подвижной фазы – 0,1 % водный раствор муравьиной кислоты и ацетонитрил. Устанавливали режим градиентного элюирования с изменением объемной доли ацетонитрила от 50 до 95 %, скорость потока подвижной фазы – 0,3 мл/мин, температуру термостата колонки –

40 °С. Для масс-спектрометрического определения проводили ионизацию соединений методом электрораспыления. Регистрировали переходы положительно заряженных ионов амитраза в режиме мониторинга множественных реакций: величина масса/заряд m/z ионов-прекурсоров амитраза – 294, ионов-продуктов – 163, 122 и 107. Наиболее интенсивный переход использовали для количественного определения, оставшиеся – для подтверждения идентификации. Для дейтерированного амитраза регистрировали переход m/z 297 > 166.

Расчет содержания проводили с использованием внешней градуировки и внутреннего стандарта. Концентрации градуировочных растворов соответствовали величинам массовой доли амитраза в меде 5, 10, 25, 80, 140, 190, и 250 мкг/кг и 200 мкг/кг для амитраза- D_3 . Содержание амитраза рассчитывали по градуировочному графику, построенному по трем или более уровням, охватывающим содержание амитраза в образце.

Разработанную методику валидировали для оценки метрологических характеристик. Предел определения методики составил 0,9 мкг/кг, максимальные относительные значения стандартного отклонения повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости – 3,4 % и 5,9 % соответственно, величины смещения варьировались в диапазоне от – 8,2 до 5,6 %, максимальная оценка относительной расширенной неопределенности результатов составила 16 % (при уровне доверия $P = 0,95$ и коэффициенте охвата $k = 2$). В процессе валидации также были оценены инструментальный предел определения, матричный эффект, общая эффективность процесса и устойчивость метода.

Список литературы

1. Gupta R. C. (ed.). *Amitraz. Veterinary Toxicology. Basic and Clinical Principles*. 3d ed.: Academic Press, 2018. – P. 525–531.
2. Полоневич А. Г., Лецев С. М., Булгакова О. А., Бельшева Л. Л. // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*, 2022. – Т. 58. – № 4. – С. 387–397.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБОПОДГОТОВКЕ ДЕКОРАТИВНОЙ КОСМЕТИКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С. А. Поселенова

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР, ведущий
научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ Г. Б. Слепченко

*Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30*

Использование таких тяжелых металлов, как цинк, кадмий, свинец и медь на технологическом этапе производства косметики недопустимо. Однако, в настоящее время объекты окружающей среды загрязнены этими элементами и полностью исключить их появление в косметической продукции невозможно. Поэтому содержать вредные металлы могут даже продукты с пометкой «эко». При анализе декоративной косметике на содержание тяжелых металлов возникает основная проблема инверсионной вольтамперометрии – влияние жировой органической матрицы и разработка способов устранения ее мешающего влияния на стадии пробоподготовки.

Целью нашей работы была разработка новых способов проб подготовки декоративной косметики при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии с использованием озона.

Поставлены эксперименты по исследованию влияния УФ-облучения пробы на степень извлечения элементов. Получены зависимости

высоты аналитического сигнала свинца от навески пробы и времени воздействия ультрафиолета. Для выбора оптимальных условий пробоподготовки губной помады проведено сравнение с аттестованной методикой по МУ 08-47/151[1] на стадии озоления с H_2O_2 и HNO_3 и с обработкой пробы с использованием озона. По совпадению результатов анализа от двух добавок стандартных растворов свинца и кадмия оценивалась эффективность пробоподготовки.

В таблице 1 указаны результаты анализа губной помады “Stellary” $P = 0,95$, $n = 3$.

Таблица 1. Результаты анализа методом проверки «введено-найдено»

Металл	Содержание металлов в пробе, мг/кг		
	в пробе	введено	найдено
Zn	238 ± 47	180	423 ± 84
Cd	$0,35 \pm 0,07$	0,3	$0,68 \pm 0,14$
Pb	$0,25 \pm 0,05$	0,2	$0,44 \pm 0,09$
Cu	$5,2 \pm 1,1$	5,0	$10,1 \pm 2,1$

Список литературы

1. МУ 08-47/151 «Косметические препараты и средства декоративной косметики. инверсионно-вольтамперометрический метод

измерения массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди» от 29.03.2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СИСТЕМЫ *n*-БУТАНОЛ – *n*-БУТИЛФОРМИАТ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА

А. А. Смирнов, А. Д. Голикова

Научный руководитель – к.х.н., доцент М. А. Тойкка

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Университетский пр., д. 26, а.а.smirnov97@yandex.ru*

В настоящее время развитие зеленой химии чрезвычайно актуально. Она направлена на снижение негативного воздействия химического производства на окружающую среду, а также не-

избежного расхода сырья. Одно из дальнейших направлений развития науки и техники направлено на поиск альтернативных экологически чистых растворителей.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР, от английского DES – Deep Eutectic Solvents) считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [1–2].

В текущей работе было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в расслаивающихся системах *n*-бутанол – *n*-бутилформиат – DES (ChCl/Ur) и *n*-бутанол – *n*-бутилформиат – DES (ChCl/Glu) при 40 °C и атмосферном давлении. В качестве донора водородной связи при приготовлении DES выступал хлорид холина. Акцепторы водородной связи в данном случае – мочевина и глутаровая кислота. Соотношение компонентов DES, при котором у смеси наблюдается наибольшая эвтектика – 1 : 2 для системы с мочевиной и 1 : 1 для системы с глутаровой кислотой соответственно [3]. Изучение равновесия жидкость-жидкость проводили в приготовленных растворах *n*-бутанол – *n*-бутилформиат – DES с заданным соотношением компонентов, при которых система оставалась гетерогенной. Анализ составов равновесных фаз проводили методом ¹H ЯМР-спектроскопии. На основе полученных данных строили фазовые диаграммы, отображающие ноды, соединяющие составы равновесных сосуществующих фаз.

Эффективность разделения системы спирт – сложный эфир оценивали путем расчета коэффициентов распределения *n*-бутанола и *n*-бутилформиата в системе, а также показаний селективности. Полученные результаты показали, что DES с мочевиной более селективно экстрагирует *n*-бутанол из смеси *n*-бутанол – *n*-бутилформиат, чем DES с глутаровой кислотой. Также было выявлено падение селективности разделения при увеличении доли спирта в исследуемых системах. В системе с глутаровой кислотой наблюдается наиболее интенсивное падение селективности при увеличении доли спирта в системе.

Корректность полученных экспериментальных данных была оценена путем моделирования равновесия жидкость-жидкость по уравнению Non-Random Two-Liquid (NRTL) [4]. Расчетные данные показали хорошую корреляцию с результатами эксперимента.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-3520.2022.1.3), а также при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10007). Аналитическая часть работы выполнена при помощи ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ.

Список литературы

1. Oliveira M. V. S., Vidal B. T., Melo C. M., de Miranda R. d. C. M., Soares C. M. F., Coutinho J. A. P., Ventura S. P. M., Mattedi S., Lima Á. S. // *Chemosphere*, 2016. – V. 147. – P. 460–466.
2. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y. H. // *Anal. Chim. Acta*, 2013. – V. 766. – P. 61–68.
3. Abbott A. P., Harris R. C., Ryder K. S., D'Agostino C., Gladden L. F., Mantle M. D. // *Green Chem.*, 2011. – V. 13. – № 1. – P. 82–90.
4. Renon H., Prausnitz J. M. // *AIChE J*, 1968. – V. 14. – P. 135–144.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОФУРАНА В ЦИТРУСОВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А. Н. Соломоненко, А. В. Саломатова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans51@tpu.ru

Пестициды представляют собой многочисленную и разнообразную группу химических соединений, которые используются для унич-

тожения вредителей в сельском хозяйстве. Но, несмотря на их достоинства, пестициды являются одними из наиболее токсичных веществ. Их

чрезмерное использование оказывает пагубное воздействие на человека и окружающую среду. Как следствие, на citrusовых продуктах остаются значительные остатки пестицидов, которые представляют потенциальную опасность для здоровья потребителей [1]. В частности, Карбофуран ($C_{12}H_{15}NO_3$, КБФ), зарегистрирован в России под торговым названием «Фурадан», является пестицидом системного действия, применяется в сельскохозяйственной промышленности для уничтожения вредителей.

Механизм действия КБФ заключается в блокирующем действии на функции нервно-мышечной системы, поскольку он угнетает ацетилхолинэстеразу и как следствие происходит накопление ацетилхолина и затруднение нормального прохождения нервных импульсов. Таким образом, необходимо использовать современные аналитические методы обнаружения и количественного определения КБФ для контроля пищевых продуктов. В последнее время внимание исследователей уделяется электрохимическим методам анализа, в частности разработке электрохимических сенсоров, поскольку они обладают такими преимуществами, как экспрессность, портативность и высокая чувствительность.

В данной работе целью является разработка методики определения КБФ в citrusовых продуктах с помощью модифицированных хроматографическим сорбентом электродах.

Определение КБФ проводилось методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в диапазоне от $-0,6$ до $+1,2$ В. Суспензию для модифицирования рабочего углеродсодержащего электрода готовили путем смешивания микрокристаллического графита, полистирола и хроматографического сорбента на основе ацетилацетоната никеля с добавлением 1,2-дихлорэтана.

Полученную смесь перемешивают до получения однородной суспензии и наносят $0,004$ см³ суспензии на рабочую поверхность графитового электрода. Затем регистрируют анодные максимумы электроокисления КБФ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в фоновом электролите $0,1$ моль/дм³ фосфатного буферного раствора с pH $6,86$. Отличием от работы [2] является отсутствие накопления КБФ на электроде, что значительно ускоряет процесс определения КБФ в реальных объектах.

Модифицированный электрод был успешно применен для определения КБФ в лимоне и мандарине, путем добавления различных количеств КБФ (5 ; 25 ; 75 мкмоль/дм³). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Определение КБФ в лимоне и мандарине в фосфатном буферном растворе (pH $6,86$)

Образец	Введено (мкмоль/дм ³)	Найдено (мкмоль/дм ³)
Лимон	5	5
	25	25
	75	71
Мандарин	5	4,2
	25	25
	75	80

Таким образом, предлагаемая методика определения КБФ в citrusах на модифицированном хроматографическим сорбентом электроде может быть использована для эффективного экологического мониторинга различных природных объектов.

Работа поддержана Государственным Задаанием РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Oliva R., Gemal A. L., Nóbrega A. W., Araújo A. C. P. Pesticide monitoring programme of the Ministry of Health of Brazil // *Food Additives & Contaminants*, 2003. – V. 20. – P. 758–763.
2. Соломоненко А. Н. Вольтамперометрическое определение карбофурана в почве на модифицированных хроматографическим сорбентом электродах // *Химия и химиче-*

ская технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16–19 мая 2022 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 392–393.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОФИЗИКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОАЛКАНОНОВ

Р. О. Старостин, А. Я. Фрейдзон, С. П. Громов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Я. Фрейдзон

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
119421, Москва, ул. Новаторов 7А-1, star.roman-96@yandex.ru

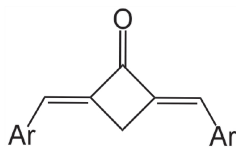
Благодаря своим фотохромным и флуоресцентным свойствам α,α' -бисарилиденные производные циклических кетонов (кросс-сопряжённые диеноны циклоалканонного ряда) имеют большой практический потенциал в качестве фотоинициаторов, как в процессах производства материаловедении [1], так и в рамках клинической терапии [2–3].

На основе анализа результатов теоретических исследований диенонов циклоалканонных серий, описанных в литературе [4–6] были рассмотрены способы модификации молекулярного каркаса красителей для создания новых представителей класса с потенциально полезными свойствами. Были установлены стабильные структуры модельных диенонов. Изучены закономерности переходов между основным и нижним, возбуждёнными состояниями, пути релаксации возбуждения.

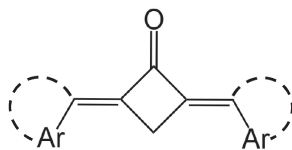
Кванто-химические расчёты проводились с использованием методов DFT и TDDFT с функционалом PBE0 в базисе 6-31+G(d,p) в программе Firefly. Влияние растворителя учитывалось с использованием континуальной модели.


Проанализировано влияние структуры ароматических и гетероароматических фрагментов и остатков на положение максимумов поглощения и излучения в расчётных спектрах исследуемых соединений, а также на механизм структурной релаксации, обусловленной вращением вокруг экзоциклических двойных связей. Были предложены модели диенонов, обладающие наиболее перспективными фотофизическими свойствами для практического применения.

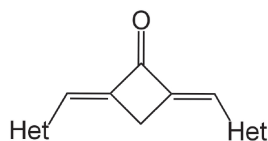
Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00064).



Ar = C₆H₅, C₆H₄OCH₃, C₆H₃(OCH₃)₂, C₆H₄N(CH₃)₂,
C₆H₄SCH₃, 1-C₁₀H₈, 2-C₁₀H₈, 2-C₁₄H₁₀



Ar = Ph,  = -O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-CH₂-,
-CH₂-O-CH₂-



Het = 2-C₄H₄N, 3-C₄H₄N, 2-C₄H₃S, 3-C₄H₃S, 2-C₄H₃O, 3-C₄H₃O

Схема 1.

Список литературы

1. Nazir R., Bourquard F., Balciunas E., Smolen' S., Gray D., Tkachenko N.V., Farsari M., Gryko D.T. π -Expanded α,β -Unsaturated Ketones: Synthesis, Optical Properties, and Two-Photon-Induced Polymerization // *Chem. Phys. Chem.*, 2015. – Vol. 16. – P. 682–690.
2. Zou Q., Zhao H., Zhao Y., Fang Y., Chen D., Ren J., Wang X., Wang Y., Gu Y., Feipeng W. // *J. Med. Chem.*, 2015. – V. 58. – P. 7949–7958.
3. Lin Y.; Jiang X-F., Duan X., Zeng F.; Wu B.; Wu S. // *ACS Med. Chem. Lett.*, 2018. – V. 9. – № 1. – P. 23–27.
4. Vatsadze S. Z., Gavrilova G. V., Zyuz'kevich F. S., Nuriev V. N., Krut'ko D. P., Moiseeva A. A., Shumyantsev A. V., Vedernikov A. I., Churakov A. V., Kuz'mina L. G., Howard, J. A. K., Gromov S. P. // *Russ. Chem. Bull.*, 2016. – V. 65. – 1761.
5. Fomina M. V., Freidzon A. Ya., Kuz'mina L. G., Moiseeva A. A., Starostin R. O., Kurchavov N. A., Nuriev V. N., Gromov S. P. // *Molecules*, 2022. – V. 27. – № 21. – P. 7602–7625.
6. Fomina M. V., Vatsadze S. Z., Freidzon A. Ya., Kuz'mina L. G., Moiseeva A. A., Starostin R. O., Nuriev V. N., Gromov S. P. // *ACS Omega*, 2022. – V. 7. – № 12. – P. 10087–10099.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСО- И АМИНО-НАФТАЛИНА НА АМИНИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

А. А. Тимофеева

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Л. Дидух-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра физической и неорганической химии

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, an.natm@yandex.ru

Несмотря на большое количество существующих сорбентов, применяемых в химическом анализе, и способов их получения, большая их часть остается недоступной для широкого использования. Для создания высокоселективных сорбентов предложен подход послойного модифицирования неорганических оксидов (НО) полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами (ОР) [1]. Каждый нанесенный слой на поверхность НО сохраняет свои функциональные свойства. Данный подход позволяет предсказать физико-химические свойства сорбента в зависимости от природы закрепленного ОР. А возможность прогнозирования условий модифицирования аминированных НО комплексообразующими ОР в зависимости от природы и числа функциональных групп остается актуальной задачей. Поэтому целью данной работы являлось изучение закономерностей сорбции сульфопроизводных гидроксо- и амино-нафталила на аминированном кремнеземе.

В качестве модификаторов-полиаминов (ПА) выбраны полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и полидиметидиалиамония хлорид (ПДДА). Для определения массовой доли нанесенного полимера на кремнезем регистрирова-

лись термограммы исходного и модифицированного SiO_2 . Исходя из количества закрепленного ПА на поверхности сорбента (1,7 % для SiO_2 -ПГМГ и 1,8 % для SiO_2 -ПДДА) было рассчитано количество анионообменных центров (АОЦ) на поверхности сорбента, которое составило 120 мкмоль/г для SiO_2 -ПГМГ и 143 мкмоль/г для SiO_2 -ПДДА.

Содержание водорода, углерода и азота на поверхности SiO_2 -ПА определенное методом элементного анализа совпадают в пределах ошибки с расчетными значениями, исходя из данных ТГА.

В независимости от природы закрепленного ПА СЕМ-изображения имеют идентичный характер и свидетельствуют об аналогичных изменениях поверхности. После обработки кремнезема ПА на его поверхности образуется плотное покрытие, наблюдается более плотный контакт глобул и изменение их формы на менее сферическую, что приводит к уменьшению количество глубоких пор.

Нанесенные ПА, создают положительный заряд поверхности кремнезема, в результате этого они способны к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряжен-

ными сульфогруппами ОР. В качестве таких реагентов выбраны производные нафталина: 1-нафталинсульфоновая кислота ($1\text{-SO}_3\text{-Nf}$), 1,5-нафталиндисульфоновая кислота, 1,3,6-нафталинтрисульфоновая кислота ($3\text{-SO}_3\text{-Nf}$), 4-амино-3-гидрокси-1-нафталинсульфоновая кислота, 5-амино-2-нафталинсульфоновая кислота, 6-гидрокси-2-нафталинсульфоновая кислота.

Сорбенты SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА извлекают данные ОР в широком диапазоне pH 1–8. Диапазон pH количественного извлечения (степень извлечения $\geq 95\%$) зависит от количества сульфо- и других функциональных групп в их составе. С увеличением числа SO_3 -групп в составе ОР диапазон pH количественного извлечения увеличивается и сдвигается в более кислую область. Так максимальная степень извлечения для $1\text{-SO}_3\text{-Nf}$ достигается при pH 4,5, а для $3\text{-SO}_3\text{-Nf}$ - pH 1,5–7. Наличие OH- и NH_2 -групп в молекуле также приводит к увеличению диапазона количественного извлечения – pH 3,0–6,2. При сравнении SiO_2 , модифицированного ПА различной природы, диапазон pH количественного извлечения всех исследованных ОР увеличивается и сдвигается в более кислую область

при переходе от ПА разветвленного строения к ПА линейного строения.

Сорбционная емкость SiO_2 -ПА, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к ОР увеличивается от 48 до 130 мкмоль/г при переходе от нафталина с тремя SO_3 -группами к нафталенам с одной SO_3 -группой. Сопоставление количества АОЦ на поверхности SiO_2 -ПА с количеством сорбированного ОР с учетом эффективного заряда свидетельствует о взаимодействии одного АОЦ поверхности аминированного кремнезема с одной SO_3 -группой ОР.

С увеличением количества функциональных групп в составе молекул ОР устойчивость их закрепления к воздействию слабокислых и высокосолевых растворов увеличивается.

Кремнезем, послойно модифицированный ПА и сульфопроизводными гидроксо- и аминонафталина использованы для концентрирования цветных и тяжелых металлов из водных растворов.

Участие в конференции поддержано Красноярским краевым фондом науки.

Список литературы

1. *Didukh-Shadrina S. L., Buyko O. V., Losev V. N. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021. – V. 101. – № 7. – P. 943–955.*

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУСПЕНДИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO_2

Т. Р. Фазлиев

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Д. С. Селищев

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1, ftc@catalysis.ru

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5

Фотокаталитическое разложение воды представляется перспективным и экологически чистым способом получения не только молекулярного водорода, который является энергоемким соединением, пригодным для использования во многих типах энергогенерирующих систем, но и других ценных химических продуктов с добав-

ленной стоимостью, например, пероксида водорода.

Для реализации фотокаталитического процесса по маршруту частичного разложения воды с образованием молекулы водорода и пероксида водорода ($2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$) был выбран фотокатализатор на основе коммерческого TiO_2

Aeroxide P25, на который наносили Pt (1 масс. %) методом химического восстановления H_2PtCl_6 с помощью NaBH_4 . Данный сокатализатор был выбран на основе результатов предварительных экспериментов как наиболее активный в серии платиновых металлов. Исследование фоторазложения воды осуществляли при 25 °С в закрытом реакторе, содержащем водную суспензию фотокатализатора (0,5 г/л), под действием излучения УФ-А диапазона (365 нм, 25 мВт/см²). Исследовали влияние состава газовой фазы (Ar , O_2), а также присутствия в воде органического донора электронов (CH_3OH , 10 об. %), на содержание перекисных соединений в растворе и на поверхности фотокатализатора, которое определяли спектрофотометрически с использованием метода Триндера.

Во всех экспериментах до момента облучения наблюдалось наличие перекисных соединений на поверхности фотокатализатора (13–25 мкмоль/г-кат). При этом состав реакционной

среды влиял на дальнейшее изменение концентрации перекисных соединений под действием света (Рис. 1). При барботировании водной суспензии фотокатализатора кислородом (Рис. 1а) содержание перекисных соединений на его поверхности постепенно снижалось, и даже после 4 ч облучения содержание свободной H_2O_2 в растворе составило лишь 3 мкмоль/л. При наличии CH_3OH в водной суспензии фотокатализатора в течение первых 30 мин освещения наблюдался резкий рост концентрации H_2O_2 в растворе, после чего ее концентрация снижалась до исходных значений (Рис. 1в). В то же время концентрация перекиси на поверхности фотокатализатора оставалась на постоянном уровне.

В бескислородной среде (Ar) наблюдалось монотонное увеличение концентрации перекисных соединений на поверхности фотокатализатора (Рис. 1б,г), при этом было обнаружено образование стехиометрического количества молекулярного водорода, который выделялся в

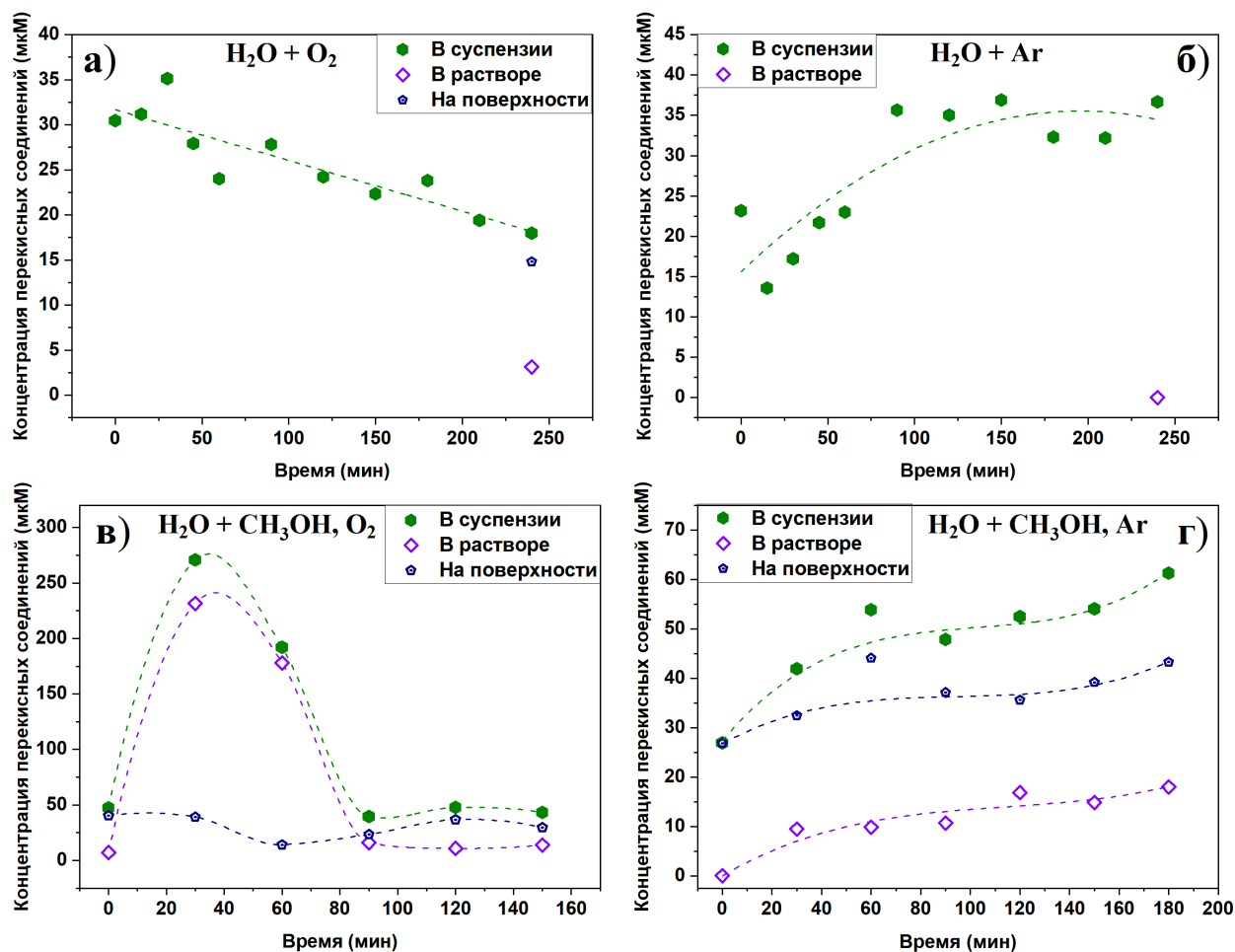


Рис. 1. Кинетические кривые концентрации перекисных соединений на поверхности фотокатализатора и в растворе в зависимости от условий эксперимента: а) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; б) $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$; в) $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}, \text{O}_2$; г) $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}, \text{Ar}$

газовую фазу, тогда как статистически значимое накопление кислорода в газовой фазе отсутствовало. Присутствие CH_3OH в воде способствовало увеличению количества образующейся перекиси и ее выделению в свободном состоянии с поверхности фотокатализатора в раствор (Рис. 1г).

Таким образом, образование перекисных соединений в результате переноса дырок является преобладающим маршрутом протекания

процесса фоторазложения воды на поверхности $1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в бескислородной среде. Интенсивное накопление перекисных соединений на поверхности фотокатализатора в ходе длительного облучения является причиной снижения скорости выделения водорода. Присутствие донора электронов в воде способствует высвобождению H_2O_2 в раствор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-73-10135).

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ag И Au В СУСПЕНЗИЯХ С СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

А. О. Фролова, А. В. Волженин, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин
Научный руководитель – к.х.н., н.с. А. В. Волженин

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*ФГБ УН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН)
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, a.frolova1@g.nsu.ru*

Определение содержаний благородных металлов (БМ) в различных объектах: природных и технологических водах, геологических образцах и т. д., является важным направлением исследований, поскольку их накопление в природных объектах способно влиять на экологическую ситуацию. Возможности использования таких методов количественного химического анализа (КХА), как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС) в ряде случаев ограничены матричными влияниями, создаваемыми основными компонентами проб. Метод ЭТААС позволяет определять содержания БМ (Ag и Au) в различных объектах на уровне 10^{-6} – 10^{-4} % мас и проводить анализ не только растворов проб, но и суспензий, что позволяет упростить пробоподготовку. При этом инструментальных возможностей метода ЭТААС не всегда достаточно для определения содержания аналитов на требуемом уровне. Использование предварительного концентрирования примесей – это эффективный способ уменьшения матричных влияний и снижения пределов обнаружения (ПО) аналитов. Перспективным является сорбционное концентрирование аналитов на углеродных материалах: углеродных нанотрубках (УНТ), многослойном

графене (МСГ) и его оксиде. Перспективность применения углеродных материалов для сорбционного концентрирования аналитов при ЭТААС анализе показана в работах [1–2]. Углеродные наноматериалы (УНТ, МСГ и его оксид) за счёт преобладающего механизма физической сорбции на их поверхности обеспечивают эффективное концентрирование ряда элементов, в том числе БМ. Стоит отметить, что наноуглеродные сорбенты не оказывают значимых спектральных влияний при ЭТААС анализе, и имеется возможность их получения в лабораторных условиях.

В настоящей работе исследованы возможности применения углеродных материалов (УНТ, МСГ, графеновая бумага, оксид МСГ) для сорбционного концентрирования БМ (Ag, Au) при ЭТААС анализе. Были исследованы: характер получаемых суспензий (качество перехода в мелкодисперсную суспензию), возможность десорбции БМ с углеродного материала, зависимость степени сорбции от ее продолжительности, сорбционная ёмкость (0,25–3,67 мг на 1 г сорбента). Также оптимизированы температурные программы для определения концентраций Ag и Au методом ЭТААС. Сорбционное концентрирование проводилось как в статическом, так и в динамическом режиме. После сорбции БМ анализируемая проба вводилась в атомизатор в виде раствора, отделённого от сорбента или в виде суспензии, для получения которой

сорбент предварительно подвергался ультразвуковому диспергированию. Оценка сорбционных свойств показала, что оксид МСГ имеет лучшие сорбционные свойства из исследуемых материалов и наименьший вклад в контрольный опыт. Оценены ПО аналитов при ЭТААС анализе растворов с сорбционным концентрированием.

Проведено сравнение результатов ЭТААС анализа и результатов, полученными методами ДДП-АЭС и ИСП-АЭС с предварительным концентрированием аналитов на оксиде МСГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00058, <https://rscf.ru/project/23-23-00058>.

Список литературы

1. Гражулене С. С. и др. *Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – Т. 81. – № 8. – С. 5–10.*
2. Hassan J., Shamsipur M., Karbasi M. H. *Single granular activated carbon microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination for trace amount of gold in aqueous and geological samples // Microchem. J. Elsevier B. V., 2011. – V. 99. – № 1. – P. 93–96.*

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ ХИНОЛИНОВОГО ЖЕЛТОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Лосев

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, nadezhda_1711@mail.ru

Синтетический краситель хинолиновый желтый (E104) представляет собой смесь натриевых солей 2-(2-хинолил-)-индан-1,3,-диондисульфоната. Во многих странах данный краситель разрешен в качестве добавок в продукты питания, лекарственные препараты и косметическую продукцию, поэтому его содержание в данных продуктах строго регламентируется. Среди методов выделения и последующего определения пищевых красителей и, хинолинового желтого в частности, наиболее эффективным является сорбционное концентрирование с использованием сорбентов, не имеющих собственной окраски. Существование синтетических пищевых красителей в водных растворах в широком диапазоне pH в виде отрицательно заряженных форм предполагает использование сорбентов с анионообменными группами.

Цель настоящей работы - изучение условий сорбционного концентрирования синтетического пищевого красителя хинолинового желтого с использованием кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминами, и его последующее определение непосредствен-

но в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

В качестве сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (SiO_2) модифицированный полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ), полидиаллилдиметиламмонием (SiO_2 -ПДДА), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидином) (SiO_2 -ПДДГ) и полибреном (1,5-диметил-1,5-диазаундекаметиленполиметобромид) (SiO_2 -ПБ).

Полученные сорбенты не имеют собственной окраски, а в процессе сорбции хинолинового желтого их поверхность окрашивается в желтый цвет, что позволяет определять содержание красителя непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения по характерной полосе поглощения красителя при $\lambda_{\text{макс}} = 410 \text{ нм}$.

Максимальная степень извлечения хинолинового желтого (95–99 %) кремнеземом, модифицированным полиаминами, достигается в диапазоне pH 1–7 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин.

Полигуанидины (ПГМГ, ПДДГ) в отличие от четвертичных амониевых оснований (ПДДА, ПБ) способны не только к электростатическому взаимодействию, но и к образованию водородных связей, что объясняет способность сорбентов SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДГ извлекать хинолиновый желтый из более кислых растворов ($\text{pH} < 2,0$), чем сорбенты SiO_2 -ПДДА и SiO_2 -ПБ.

Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по красителю E104, рассчитанная из горизонтальных участков изотерм сорбции составила 80 мкмоль/г при $\text{pH} 1,0$ и 30 мкмоль/г при $\text{pH} 5,5$. Уменьшение сорбционной емкости с увеличением pH связано с изменением расположения молекулы красителя относительно поверхности сорбента. При $\text{pH} 1,0$ краситель расположен перпендикулярно, а при $\text{pH} > 5$ параллельно поверхности сорбента.

С увеличением концентрации красителя E104 на поверхности сорбентов пропорционально увеличивается и интенсивность их окраски, что положено в основу разработки методики его сорбционно-фотометрического и тест-определения непосредственно в фазе сорбента с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ. Предел обнаружения красителя, рассчитанный по 3s-критерию, равен 4 мкг/л, линейность гра-

дуировочного графика сохраняется в диапазоне 0,02–25 мг/л с коэффициентом корреляции 0,999. При тест-определении красителя E104 его минимальная визуально определяемая концентрация в 5 мл раствора при использовании 0,05 г сорбента SiO_2 -ПГМГ составляет 0,1 мг/л.

Продукты питания и напитки содержат в своем составе в значительных количествах глюкозу, лимонную, аскорбиновую и бензойную кислоты, поэтому исследовано их мешающее влияние на выделение и определение красителя E104. Установлено, что концентрированию и определению красителя хинолиновый желтый с концентрацией 4 мг/л при $\text{pH} 1,0$ не мешают глюкоза до 100 г/л, лимонная кислота до 30 г/л, аскорбиновая кислота до 20 г/л и бензойная кислота до 2 г/л. Селективность определения хинолинового желтого при $\text{pH} 1,0$ значительно выше, чем при $\text{pH} 5,0$.

Количественное сорбционное извлечение красителя E104 из 10–96%-ных растворов этилового спирта в воде позволяет без специальной пробоподготовки использовать разработанные сорбенты для его сорбционно-фотометрического и тест-определения в безалкогольных и алкогольных напитках.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ АНИОНООБМЕННОГО ЭКСТРАГЕНТА Aliquat 336

О. В. Черемисина, А. Т. Федоров, А. Ю. Молотилова

Научный руководитель – д.т.н., заведующая кафедрой физической химии О. В. Черемисина

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»

199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, rectorat@spmi.ru.

Современные гидрометаллургические схемы, основанные на кислотном выщелачивании ценных компонентов из исходного концентрата, зачастую многостадийны, требуют использования больших объемов минеральных кислот, что обуславливает образование значительного количества техногенных стоков с низким значением pH , требующих дорогостоящей утилизации. Кроме загрязнения окружающей среды, наличие минеральных кислот в сточных водах снижает эффективность вторичной переработки, например, электролитического выделения железа. Одним из эффективных методов выделения кислот из технологических растворов является жидкостная экстракция с использованием органиче-

ских реагентов различных классов [1, 2]. Применение жидкостной экстракции обеспечивает не только извлечение суммы кислот, но и позволяет проводить их попутное разделение, тем самым повышая экономическую эффективность всей технологической схемы.

Целью настоящей работы является определение оптимальных параметров разделения смеси серной и соляной кислот при помощи жидкостной экстракции с использованием анионообменного экстрагента Aliquat 336.

Анализ исследуемых веществ проводился с применением титриметрических методов, а также методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Исследования выполнялись в лабора-

торном масштабе с использованием модельных растворов. В большинстве опытов применялась смесь следующего состава: 40 об. % – Aliquat 336, 10 об. % – трибутилфосфат, в качестве разбавителя применялся керосин.

Изменение состава органической фазы определялось по разности содержания хлорид- и сульфат-ионов в водной фазе до и после экстракции или реэкстракции. Эквимольная концентрация хлорид-ионов в органической фазе определена в соответствии с составом экстрагента Aliquat 336 ($C_{25}H_{54}N^+ \cdot Cl^-$ [3]) и его относительной концентрацией в керосине. Концентрация чистого экстрагента прин 2,187 моль/л, следовательно, для раствора, содержащего 40 об. % Aliquat 336, его молярная концентрация составила 0,875 моль/л. В соответствии с формулой экстрагента $C_{25}H_{54}N^+ \cdot Cl^-$, концентрация хлорид-иона в исходной фазе также составляет 0,875 моль/л.

Установлено, что с ростом концентрации экстрагента растет степень извлечения сульфат-иона. При этом, повышение концентрации экстрагента приводит к значительному повышению вязкости органической фазы, что затрудняет разделение фаз. Однако, даже при концентрации в 40 %, степень извлечения сульфат иона достигает 65 %. Для достижения 95 % извлече-

ния сульфат-иона необходимо 3 стадии экстракции, для 99 % – 5 стадий.

В связи с используемой хлоридной формой экстрагента, извлечения хлорид-иона из водной фазы не происходило. При этом наблюдался обратный процесс – выделение хлорид-иона из органической фазы в водную в количестве, эквивалентному экстрагируемому количеству сульфат-ионов. Такой ионный баланс при неизменной концентрации ионов H^+ указывает на то, что основным механизмом экстракции является ионообменный механизм.

Извлечение сульфат-иона из органической фазы в реэкстракт обеспечивается использованием раствором карбоната натрия концентрацией 1 моль/л, степень извлечения достигает 98 %. В процессе наблюдается и частичная реэкстракция хлорид-иона, приводящая к значительному снижению концентрации хлорид-иона в экстракционной смеси. Это приводит к дополнительной экстракции хлорид-иона из исходной смеси кислот, что, в свою очередь, снижает коэффициент разделения соляной и серной кислот.

На основе экспериментальных данных, определена экстракционная способность Aliquat 336 по отношению к анионам: $Cl^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$. Определены оптимальные параметры экстракционной системы.

Список литературы

1. *Moreira V. R. Acid and metal reclamation from mining effluents: Current practices and future perspectives towards sustainability. / Moreira V. R., Lebron Y. A. R., Foureaux A. F. S., Santos L. V. S., Amaral M. C. S. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. – № 3. – V. 9. – P. 105169.*
2. *Torres E. Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems. / Torres E., Lozano A., Macías F., Gomez-Arias A., Castillo J., Ayora C. // Journal of Cleaner Production, 2018. – V. 182. – P. 114–123.*
3. *Compound Summary Methyltriocetylammonium chloride // PubChem. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyltriocetylammonium-chloride> (дата обращения: 28.02.2023).*

РАЗРАБОТКА БИОАНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ PAV-0056 В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ/МС

Е. Е. Чеченина^{1,2}, К. Е. Кожуховский¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

¹ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4

²ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, ees4@tpu.ru

Большая часть людей подвержены заболеваниям, которые вызывают болевые синдромы различного генеза, что является серьезной социальной и медицинской проблемой. Больные страдают от онкологических заболеваний, при травмах и восстановлении в послеоперационные периоды, а также от заболеваний опорно-двигательного аппарата [1]. Существует множество лекарственных препаратов-анальгетиков для борьбы с болезненными симптомами слабой и умеренной интенсивности, но большинство из них вызывают опасные побочные эффекты. Для решения данной проблемы в процессе разработки находится инновационный анальгетик – антагонист рецепторов брадикинина PAV-0056 для

снятия болевых синдромов сильной и умеренной интенсивности [2].

Главной и отличительной особенностью препарата является низкая токсичность [3]. Благодаря этому он не оказывает каких-либо психотропных эффектов, что лишает его основных

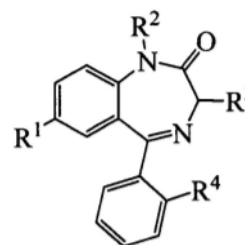


Рис. 1. Структурная формула PAV-0056 [2]

Таблица 1. Масс-спектрометрические и хроматографические условия анализа

Масс-спектрометрические условия	
Полярность	Положительная
Источник ионов	Турбоэлектроспрей
Напряжение источника ионов, В	5500
Температура источника ионов, °C	350
Газ завесы (азот), psi	30
Газ источника (воздух), psi	35
Отводимый газ (воздух), psi	35
Тип сканирования	МС/МС
Скорость сканирования, Да/с	200
Хроматографические условия	
Режим элюирования	Изократический
Подвижная фаза А	Не используется
Подвижная фаза Б	0,1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле
Доля элюента Б, %	100
Скорость потока элюента, мкл/мин	400
Температура термостата колонки, °C	20 ± 1
Температура термостата автосамплера, °C	20 ± 1
Объем вводимой пробы, мкл	5
Скорость ввода пробы, мкл/мин	200
Время анализа, мин	2
Время удерживания PAV-0056, мин	0,60 ± 0,06

недостатков наркотических и ненаркотических обезболивающих препаратов.

Целью работы является разработка биоаналитической методики количественного определения PAV-0056 в плазме крови человека методом ВЭЖХ/МС.

Список литературы

1. Арбак Д. М., Абузарова Г. Р., Алексеева Г. С. // *Опиоидные анальгетики в клинической медицине XXI века. Российский журнал боли*, 2014. – № 2. – 39–50.
2. Патент РФ 2017141001 от 24.11.2017 Павловский В. И., Хазанов В. А., Станкевич С. А.

В данной работе были подобраны хроматографические и масс-спектрометрические условия анализа. Результаты представлены в таблице 1.

3. Производные 1,4-бензодиазепин-2-она и их применение // Патент РФ № 2701557.
3. Алифоренко А. Е., Быков В. В., Мотов В. С., Павловский В. И., Венгеровский А. И. // *Кардиоваскулярная терапия и профилактика*, 2022. – 21 (2S). – 3–190. – 69–70.

РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОРОДАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е. С. Чудова, Н. Г. Таныкова, О. С. Сутормин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

БУ ВО Ханты-Мансийского автономного округа Югры
«Сургутский государственный университет»
628412, Ханты-Мансийский автономный округ Югра, г. Сургут,
пр. Ленина, д. 1, chudova@edu.surgu.ru

Нетрадиционные коллекторы являются стратегическим резервом нефтегазовой индустрии РФ с высоким объемом ресурсов, исследование которых важно для разработки месторождений. В геохимических исследованиях традиционные валовые методы такие, как пиролиз и CHNSO-элементный анализ, наряду с неоспоримыми преимуществами, имеют ряд недостатков, среди которых трудоемкая пробоподготовка, длительность анализа, термическое разложение образца и др. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (ИК-спектроскопия) – экспрессный, практически неразрушающий метод анализа, который активно используется для структурно-группового анализа минералов пород, экстрагированных битумоидов, нефти и керогена [1]. ИК-спектроскопия также позволяет оценить содержание органического вещества и минералов породы [2], однако, для количественного определения погрешность такой оценки достаточно велика, особенно в присутствии карбонатных минералов. Для повышения точности определения количества органического вещества необходимо учитывать коэффициенты поглощения полос колебаний C–H и C=C связей алифатических и ароматических фрагментов.

Для разработки методики определения органического вещества в породах исследовали монокомпонентные смеси бромида калия (матрица) с модельными веществами в интервале содержаний от 0,1 до 1,5 %. В качестве модельных соединений были выбраны D-глюкоза, как представитель алифатического класса соединений, и нафталин, как представитель ароматического класса органических веществ. Навеску смеси (~200 мг) прессовали в таблетку при давлении 5 т с откачкой воздуха и регистрировали ИК-спектр на пропускание в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

С использованием программного обеспечения LabSolutions IR ИК-спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) находили оптические плотности (A) полос поглощения валентных и деформационных C–H колебаний D-глюкозы в диапазонах 2800–3000 см⁻¹ и 1300–1400 см⁻¹ соответственно, а также полосы поглощения валентных колебаний C=C и деформационных колебаний C–H нафталина в областях 1500–1600 см⁻¹ и 700–800 см⁻¹ соответственно [3, 4]. Строили градуировочные зависимости оптической плотности (A) от содержания модельного веще-

ства в таблетке и рассчитывали коэффициенты поглощения.

Для полос поглощения валентных ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) колебаний C–H связей алифатических фрагментов линейная зависимость наблюдается в области содержаний от 0,1 до 2,5 мг D-глюкозы в таблетке ($R^2\ 0,996$ и $R^2\ 0,993$ соответственно). Для нафталина линейная зависимость наблюдается для полос поглощения валентных C=C колебаний ароматического кольца в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ при его содержании от 0,5 до 3,0 мг в таблетке ($R^2\ 0,982$).

Для дальнейшей работы были выбраны полосы с максимальными коэффициентами погло-

щения: для D-глюкозы: $2944\text{ см}^{-1} - 0,72 \pm 0,04\text{ мм}^{-1}\cdot\text{мг}^{-1}$; для нафталина (1593 см^{-1}) – $0,66 \pm 0,04\text{ мм}^{-1}\cdot\text{мг}^{-1}$. Следующим этапом исследовали двухкомпонентные смеси с содержанием D-глюкозы и нафталина от 0,5 до 2,0 мг в таблетке. Найденные коэффициенты поглощения позволили рассчитать содержание D-глюкозы при совместном присутствии с нафталином с погрешностью определения менее 10 % и пределом обнаружения 0,2 мг в таблетке (0,1 % в смеси).

Исследования проведены при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 04.09.2020 г. № 10-П-1308).

Список литературы

1. Tanykova N. G., Petrova Y. Y., Kostina J. V., Kozlova E. V., Leushina E. A., Spasennykh M. Yu. // *Geosciences (Switzerland)*, 2021. – № 7. – P. 1–21.
2. Chen Y., Santini F., Carnevale G., Lavoue S., Mayden R. // *Fuel*, 2014. – V. 116. – P. 538–549.
3. Dang S. T., Sondergeld C. H., Rai C. S. // *Houston, TX, USA*, 2015. – V. 6. – P. 207–208.
4. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. // *International Journal of Coal Geology*, 2014. – № 256. – P. 177–189.

ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДА ЭРБИЯ (III)

Е. Г. Чумачкова, Ю. В. Бендре

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42, koax@sibsiu.ru

Потенциальные возможности использования лантанидов и их соединений в высокотехнологичных областях раскрыты далеко не полностью и исследования остаются актуальными. В работе приведены результаты определения термических констант плавления ErBr_3 .

Экспериментальная часть

Синтез. Безводный ErBr_3 получали из металлического эрбия (ЭрМ-1) и брома (HBr) в вакуумированном двухсекционном кварцевом реакторе [1]. Полученный продукт очищали вакуумной дистилляцией при 1450 К. Всего проводили три параллельных синтеза вещества ErBr_3 .

Химический анализ. Бром определяли гравиметрически (по массе AgBr), а эрбий – прямым комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б. В полученном веществе второго синтеза:

	Er	Br
Найдено, % масс.:	$40,90 \pm 0,20$	$58,80 \pm 0,11$
Для ErBr_3 вычислено, % масс.:	41,10	58,90
Суммарное содержание элементов:	$99,70 \pm 0,23$ ($P = 0,95$; $f = 4$).	

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовым анализом установили монофазность синтезированных образцов ErBr_3 . Параметры съёмки, методика индирования линий, дифракционные данные, параметры гексагональной кристаллической решетки ErBr_3 приведены в [1].

ДСК с пластиной-сенсором. Серию измерений проводили на приборе TG-DSC-1600°C Labsys Evo-gas option (SETARAM instrumentation) с ДСК-сенсором в форме пластины, на которой размещают два тигля. Порошки солей в сухом боксе помещали в алундовый тигель, диаметром 5 мм и высотой 11 мм и за-

Таблица 1. Результаты ДСК-измерений образцов ErBr_3

№ ДСК-кривой	Масса образца, мг	Нагревание		Охлаждение	
		T_m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль	T_m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль
1.1	70,0	1201,5	50,71	1209,6	65,30
1.2	68,1	1200,8	46,65	1218,3	66,36
1.3	66,7	1190,3	54,47	1204,2	68,21
1.4	69,7	1192,3	48,69	1211,3	60,20
1.5	94,4	1197,3	34,73	1211,2	50,77
1.6	94,4	1190,8	41,69	1213,0	51,29
2.1	107,8	1198,7	33,85	1201,6	45,51
2.2	78,0	1193,8	31,07	1200,7	33,17
2.3	94,4	1198,5	34,36	1202,0	35,99
2.4	79,6	1197,4	31,86	1202,0	35,06
Средние значения		$1196,1 \pm 2,9$ $P = 0,95 \text{ f} = 9$	$40,8 \pm 6,2$ $P = 0,95 \text{ f} = 9$	$1207,4 \pm 9,0$ $P = 0,95 \text{ f} = 9$	$51,2 \pm 11,5$ $P = 0,95 \text{ f} = 9$

крывали крышкой. В тигель-эталон не добавляли никакого вещества. В печное пространство подавался Ar со скоростью 20 мл/мин. Нагревание и охлаждение проводили со скоростью 15 К/мин. Платинородий-платиновую термопару отградуировали по температуре плавления серебра в МПТШ-68.

Результатом автоматического интегрирования пика превращения на приборе является величина «Heat» ($\mu\text{В} \cdot \text{с}/\text{мг}$). От неё можно перейти к энтальпии плавления вещества $\Delta_m H^\circ$ (кДж/моль):

$$\Delta H^\circ = K \cdot \text{Heat} \cdot M, \quad (1)$$

где K – калибровочный коэффициент, Вт/В; M – молярная масса вещества, г/моль. Калибровку теплового потока проводили по веществам NaCl (хч), KCl (ос.ч) и NaF (ос.ч). При этом использовали как пики нагревания, так и пики охлаждения. Результаты ДСК-измерений образцов ErBr_3 приведены в табл. 1.

Список литературы

1. Ю. В. Горюшкина, С. В. Зенцова, Г. М. Тиранов, Г. Л. Борщевская, В. Ф. Горюшкин. Синтез и термические константы плавления бромида эрбия (III) // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отдел металлургии: Сб. науч. тр. Вып. 25 / Редкол.: Л. П.

Половина результатов количественного ДТА из [1] – $\Delta_m H^\circ(\text{ErBr}_3)$ нагревание: **41,37**; 24,54; **39,30**; **35,62**; **35,10**; 19,81; 17,62; 17,61 и $\Delta_m H^\circ(\text{ErBr}_3)$ охлаждение: 22,16; 19,91; 31,68; **35,96**; **34,60**; 16,10; 15,03; 14,73. входит в область рассеяния данных ДСК (они выделены полужирным шрифтом), но при ДСК-измерениях нет значений менее 31 кДж/моль. Что касается температуры плавления, то области и центры рассеяния данных ДТА и ДСК совпадают.

При совместной обработке результатов ДСК при нагревании и охлаждении получили: $\Delta_m H^\circ(\text{ErBr}_3) = 45,6 \pm 5,7$ кДж/моль ($P = 0,95$; $f = 19$), $T_m(\text{ErBr}_3) = 1201,7 \pm 3,6$ К ($P = 0,95$; $f = 19$). Справочных данных по энтальпии плавления ErBr_3 нет, а T_m , измеренная нами подтверждает величину [2] (1196 К). По энтальпии и температуре плавления рассчитывали энтропию плавления: $\Delta_m S^\circ(\text{ErBr}_3) = 38,0 \pm 5,0$ Дж/моль·К.

- Мышляев (главн. ред.) [и др.]: Сибирск. госуд. индустр. университет. – Новокузнецк, 2010. – С. 9–14.
2. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare-Earth Metals // Metallurgical Reviews, 1960. – V. 5. – № 19. – P. 297–341.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРТОНИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

А. Д. Шалаева, Е. В. Михеева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ads34@tpu.ru

Серотонин (3-(2-аминоэтил)-1*H*-индол-5-ол), 5-гидрокситриптамин является одним из основных нейромедиаторов, участвует в формировании и регуляции различных физиологических параметров организма, определяет общее качество жизни человека.

Растительное сырье, представляющее собой ворох листьев, веток и коры обленихи крушеновидной является богатым источником биологически активных веществ и, в перспективе, может использоваться для получения биологически активных добавок и премиксов для животных.

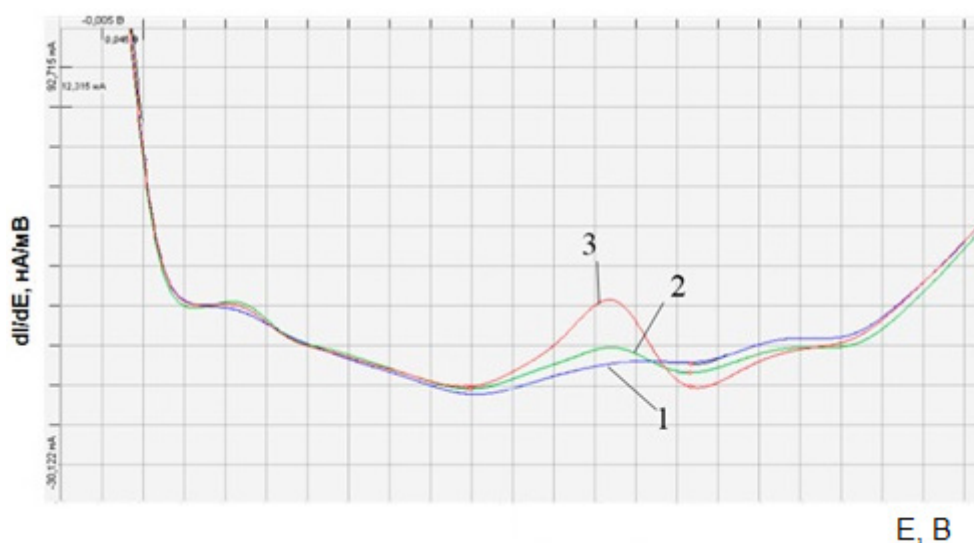
Определение серотонина возможно несколькими методами, такими как капиллярный электрофорез [1], спектрофотометрия [2], тонкослойная хроматография [3], ВЭЖХ [4], однако в последнее время для его идентификации стали широко использоваться электрохимические методы, в частности, вольтамперометрия [5]. Таким образом, возникает необходимость разработки новых методик определения серотонина вольтамперометрическими методами анализа.

Целью данной работы является изучение электрохимических свойств серотонина и разработка методики его количественного опреде-

ления в растительном сырье методом дифференциальной вольтамперометрии.

Вольтамперометрические измерения проводили на компьютеризированном анализаторе «СТА» (ТУ 4215-001-20694097-98, «ИТМ», Россия). В работе была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка со сменными кварцевыми стаканчиками, стеклоуглеродный электрод (СУЭ) в качестве рабочего, в качестве электрода сравнения и вспомогательного – хлор-серебряный электроды. Регистрацию вольтамерограмм электроокисления серотонина осуществляли в диапазоне развертки потенциала от 0,10 до 0,50 В при скорости развертки 50 мВ/с в дифференциальном режиме. Аттестованную смесь, содержащую 50 мг/л серотонина готовили разбавлением в этаноле стандартного раствора серотонина гидрохлорида (чистота 98 %, производитель “Acros Organics”) с концентрацией 1 мкг/мл.

Выбранные рабочие условия были использованы для количественного определения серотонина в его экстрактах из растительного сырья методом добавок аттестованных смесей. Вольтамерограмма электроокисления серотонина в



экстракте растительного сырья представлена на рис. 1.

Таким образом, выбраны условия вольтамперометрического определения серотонина, ко-

торые были использованы для его количественного определения в растительном сырье.

Список литературы

1. Zlatuše D. Peterson, , Milton L. LeeSteven W. Graves//*Journal of Chromatography B.*, 2004. – Vol. 810. – № 1. – P. 101–110.
2. Qingzhe Jin, Liang Shan, Jinhuan Yue, Xingguo Wang // *Food Chemistry*, 2008. – Vol. 108. – № 1. P. 779–783.
3. Noriyuki Kato, Takashi Kojima, Shinji Yoshiyagawa, Hikoto Ohta, Akira Toriba, Hideo Nishimura, Kazuichi Hayakawa // *Journal of Chromatography A.*, 2007. – Vol. 1145. – № 1. – P. 229–233.
4. Dalin Ly, Kiyoon Kang, Jang-Yeol Choi, Atsushi Ishihara, Kyoungwhan Back, and Seong-Gene Lee // *JOURNAL OF MEDICINAL FOOD J Med Food*, 2008. – Vol. 11. – № 2. – P. 385–389.
5. Elif Koluacik, Sukriye Ulubay Karabiberoglu, and Zekerya Dursun // *Electroanalysis*, 2018. – Vol. 30. – P. 2977–2987.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. И. Шачнева, А. А. Огнева

Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХИТМСЭ П. Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, shachnevamr@yandex.ru

В современном мире фторсодержащие газы играют важную роль при производстве микроэлектроники. В частности, трифторид азота используется для сухого травления полупроводников, солнечных батарей и интегральных микросхем. Гексафторид вольфрама в свою очередь применяется в формировании вольфрамовых пленок в процессе химического осаждения из паровой фазы.

Основным требованием, предъявляемым к трифториду азота и гексафториду вольфрама для применения их в микроэлектронике, является чистота продукта. Именно достижение минимально возможных пределов обнаружения примесей в газах влияет на товарную стоимость продукта, поскольку она определяется способностью производителя определять мельчайшие количества загрязняющих веществ в высокочистых газах. В настоящее время в России не проводят сертификацию данных газов, что затрудняет развитие отечественной полупроводниковой промышленности. Поэтому существует необходимость в разработке оптимальной и экономичной методики проведения анализа трифторида азота и гексафторида вольфрама на содержание в них примесей.

В данной работе приводится исследование известных методов анализа газов NF_3 и WF_6 на содержание примесей методом газовой хроматографии. Рассматриваются и сравниваются характеристики оборудования, требуемого для анализа и представленного производителями Российского рынка.

Трифторид азота (NF_3) – окисляющий бесцветный газ с характерным запахом, нерастворимый в воде. Основные компоненты, загрязняющие трифторид азота – фтороводород (HF), тетрафторэтан (CF_4), углекислый газ (CO_2), азот (N_2), оксид азота (I) (N_2O) и другие.

Гексафторид вольфрама (WF_6) – едкий бесцветный газ, являющийся одним из самых плотных газов при нормальных условиях. Основные содержащиеся примеси в гексафториде вольфрама – азот (N_2), оксид углерода (II) (CO), углекислый газ (CO_2), тетрафторэтан (CF_4), метан (CH_4), фтороводород (HF) и другие.

Наиболее жесткие требования по содержанию примесей в трифториде азота и гексафториде вольфрама установлены для HF , CO_2 , N_2O и N_2 – менее 1–5 ppmv.

Газовая хроматография позволяет анализировать высокочистые агрессивные вещества. Применение высокоэффективных капиллярных

колонок – один из способов обнаружения требуемых примесей. Меньшая емкость капиллярных колонок позволяет проводить анализ при пониженных температурах, что снижает вероятность химических превращений с участием разделяемых веществ. Эффективность капиллярных колонок в 30–100 раз выше, чем насадочных, а времена удерживания в 5–10 раз меньше [1]. Другой метод анализа NF_3 и WF_6 заключается в применении двухканального газового хроматографа с использованием предколонок для отделения аналитов от матрицы путем удержания последней. Пределы обнаружения ниже 1 ppm и приемлемая точность на пределе обнаружения делают эту систему подходящей для анализа следовых газовых примесей в трифториде азота и гексафториде вольфрама [2].

Определение требуемых примесей в данных газах напрямую зависит от характеристик

используемого оборудования. Российский рынок оснащен значительным выбором газовых хроматографов. Однако далеко не всё оборудование подходит для проведения анализа этих высокочистых агрессивных газов. В частности, для определения загрязняющих компонентов в данных газах на уровне 1 ppm требуется гелиевый ионизационный детектор (HID). Крупнейшие производители газовых хроматографов, представленных на Российском рынке: ЗАО СКБ Хроматэк г. Йошкар-Ола; НПФ Мета-хром, г. Йошкар-Ола; ОКБА НПО «Химавтоматика», г. Дзержинск; ОАО «Хроматограф», г. Москва; ОАО «Цвет», г. Дзержинск и другие.

В докладе, представленном на конференцию, авторами будут приведены подробные результаты исследования подходов анализа промышленных газов NF_3 и WF_6 на содержание примесей методом газовой хроматографии.

Список литературы

1. В. А. Крылов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*, 2003. – Т. XLVII. – № 1.
2. Johannes Petrus de Coning, John McNeil Swinley // *Journal of Chromatography A*. 1180 (2008). – 151–158.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА, ДЕМОНСТРИРУЮЩИХ ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА: ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ, РАСШИРЕНИЯ π -СИСТЕМЫ ЛИГАНДА И КООРДИНАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА (II)

Н. А. Шеховцов

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. Б. Бушуев

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

630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева 3, shekhovtsov@niic.nsc.ru

Фотоперенос протона в возбужденном состоянии (рис. 1) – одна из наиболее распространенных реакций современной фотохимии, характерная для соединений, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь. Соединения на основе 1 гидроксимимидазола представляют собой новый класс флуорофоров, способных проявлять фотоперенос протона. В нашей группе были синтезированы и охарактеризованы соединения L^1 и L^2 (рис. 1). Данные соединения интересны тем, что они могут выступать в качестве N,N -донорных лигандов при синтезе координационных соединений за счёт наличия пиридинового заместителя в

положении 4 имидазольного цикла. Комплексы $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ и $[\text{ZnL}^2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были получены по реакциям L^1 и L^2 с ZnX_2 .

Цель данной работы – исследование фотофизических и фотохимических свойств вышеуказанных соединений квантовохимическими методами, а также сравнение полученных расчётных данных с экспериментальными данными. Для моделирования люминесценции в растворе и в твёрдом состоянии применялись модель поляризуемого континуума (PCM) и метод QM/MM, соответственно. Анализ потенциальных кривых вдоль координаты реакции фотопереноса протона позволил выявить причины, ответственные за

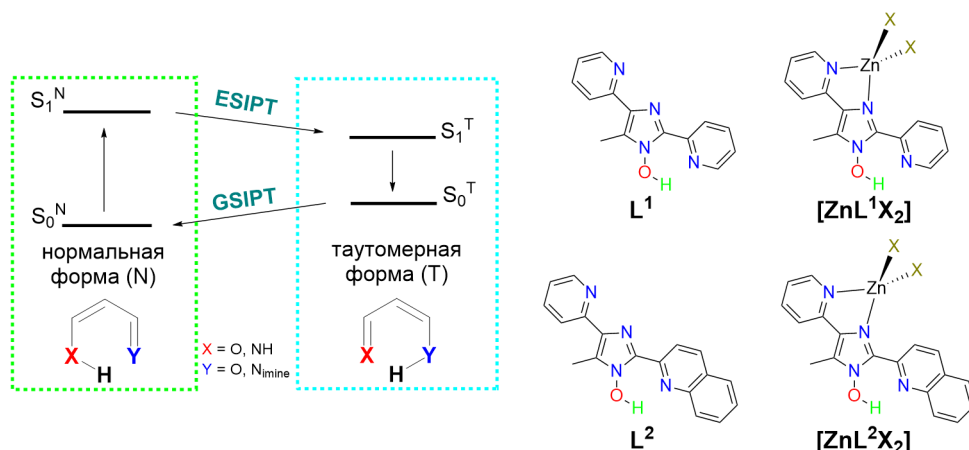


Рис. 1. Процесс фотопереноса протона (ESIPT, слева); структурные формулы L^1 , $[ZnL^1X_2]$, L^2 и $[ZnL^2X_2]$ (справа)

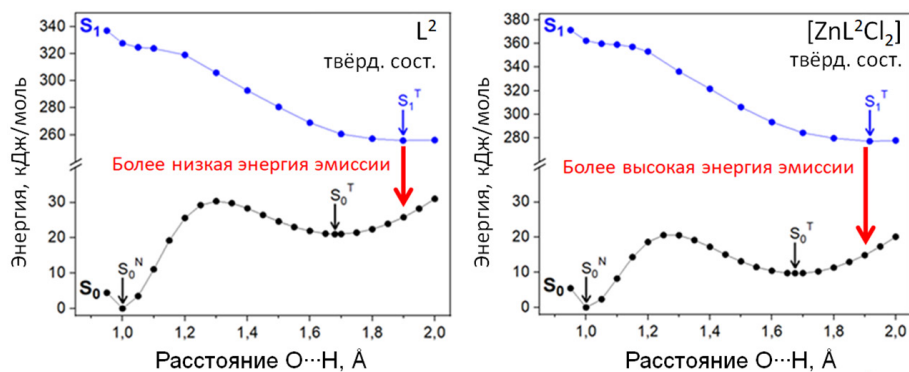


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и возбуждённого состояний лиганда L^2 и комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ в твёрдом состоянии

изменение количества и положения полос флуоресценции при переходе 1) от твёрдого состояния к раствору, 2) от свободных лигандов L^1 и L^2 к комплексам $[ZnL^1X_2]$ и $[ZnL^2X_2]$, 3) от менее сопряжённой π -системы лиганда L^1 к более сопряжённой π -системе лиганда L^2 [1].

Впервые исследованы факторы, обуславливающие смещение спектра эмиссии в синюю область при координации катионов Zn^{2+} к L^1 и L^2 . По сравнению с L^2 , таутомерная форма комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ стабилизируется в состоянии S_0 и дестабилизируется в состоянии S_1 (Рис. 2), что

ведёт к более высокой энергии эмиссии комплекса, в соответствии с экспериментальными данными. По данным расчётов, увеличение эффективности делокализации положительного заряда является ключевым фактором, ответственным за смещение полосы эмиссии в красную область при переходе от $L^1/[ZnL^1X_2]$ к $L^2/[ZnL^2X_2]$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/>, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/>, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

Список литературы

1. Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Naumov D. Y., Pervukhina N. V., Tikhonov A. Y., Bushuev M. B. // Dalton Trans., 2022. – V. 51. – P. 15166–15188.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ НЕФТИ И ЕЁ ФРАКЦИЙ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

М. Э. Шнайдер¹, А. Ю. Шишов²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. Н. Катасонова¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
Россия, г. Москва

²Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург, maria.schnei6@gmail.com

Введение. Содержание серы в нефти варьирует от 0,5 до 10 %. Сернистые примеси при сгорании топливных фракций выделяют в атмосферу SO_2 , приводят к коррозии компонентов оборудования, отравлению катализаторов, формированию нагаров и смол при крекинге, снижению качества нефтепродуктов. Поэтому в последнее десятилетие наблюдается тенденция к ужесточению национальных нормативных требований к содержанию серы в топливных фракциях.

Концентрация ароматических соединений серы (тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и их сложных гомологов) в сырой нефти и её тяжелых фракциях достигает 40–80 % от общего содержания серы в нефтяном сырье. Их прямое определение аналитическими методами затруднено чрезвычайно сложной матрицей анализируемых образцов. Одним из способов предварительной пробоподготовки, позволяющим селективно извлекать ароматические соединения серы из сложного нефтяного сырья для их дальнейшей идентификации является экстракционный метод. В последнее десятилетие интерес в области экстракции направлен на поиск и исследование новых «зелёных» реагентов, таких как глубокие эвтектические растворители (ГЭР) благодаря их экологичности, безопасности, стабильности, огромному разнообразию компонентов для их синтеза [1, 2].

В настоящем исследовании процесс экстракционного обессеривания был реализован на реальных образцах сернистой нефти и мазута, содержащих до 85 % ароматической серы. Проведён сравнительный анализ эффективности ряда классических апротонных органических экстрагентов и ГЭР на основе холин хлорида в качестве акцептора водородной связи и различных по природе доноров водородной связи.

Экспериментальная часть. Экстракцию бензо- и дибензотиофенов в статическом режиме осуществляли с использованием лаборатор-

ной плитки, оснащённой магнитной мешалкой при нагревании для снижения вязкости нефтяного сырья: ГЭР ($V_{\text{н.с.}} : V_{\text{гэр}} = 1 : 1$) и улучшения массообмена, время экстракции – 30–60 мин. После экстракции проводили центрифугирование системы нефть:экстрагент для быстрого и эффективного разделения фаз. Содержание серы после экстракции определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора «Спектроскан S».

Результаты. Из диаграммы видно, что ряд ГЭР превосходят по эффективности экстракции апротонные органические экстрагенты, широко используемые для обессеривания нефтяного сырья. Увеличение количества активного водорода в ГЭР оказывает положительное влияние на эффективность десульфуризации и служит доказательством, что водородная связь между экстрагентом и атомом серы в бензо- и дибензотиофенах является основным механизмом экстракции. Взаимная растворимость компонентов экстракционной системы на основе ГЭР ниже 1,5 % (для ДМФ и НМП > 10 %).

Исследование влияния кинетики экстракции, температуры, скорости смешивания и соотношения компонентов экстракционной системы

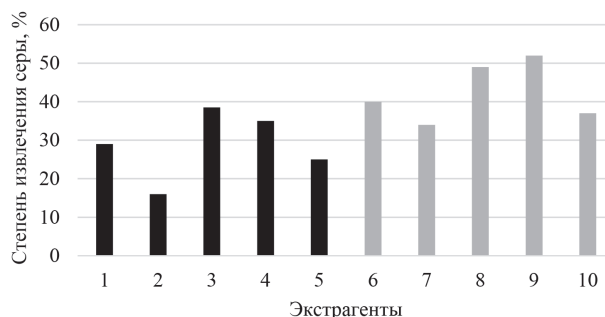


Рис. 1. Влияние природы экстрагента на эффективность экстракции бензо- и дибензотиофенов из сырой нефти. Экстрагенты: 1 – НМП, 2 – ДМФА, 3 – CH_3OH , 4 – AN , 5 – ДМАА, ГЭР на основе холин хлорида и 6 – CH_3COOH , 7 – ЭГ, 8 – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 9 – H_3BO_3 , 10 – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

позволило оптимизировать процесс выделения ароматической серы из мазута. Степень извлечения бензо- и дибензотиофенов при оптимальных

условиях превышает 60 % за одну стадию экстракции при использовании ГЭР на основе хлоридов и многоатомных спиртов.

Список литературы

1. Lima F., Branco L. C., Silvestre A. J. D., Marucho I. M. // *Fuel*, 2021. – V. 293. – ID 120297.
2. Aghaei A., Sobati M. A. // *Fuel*, 2022. – V. 310. – ID 122279.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЭКСТРАКЦИИ ВЕЩЕСТВ БЕРЕСТЫ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ ЧЕРЁМУХИ

А. Ю. Яговкин¹, К. Б. Кривцова¹, В. Е. Тарасов²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, say@tpu.ru

²Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49, лит. А

Значение продуктов из растительного сырья для нужд народного хозяйства имеет огромное значение. Они используются практически во всех отраслях химической и фармацевтической промышленности. Качество и состав таких продуктов в значительной степени зависит от способов переработки растительного сырья. Экстракционные методы извлечения являются приоритетными и позволяют получать продукты в практически неизменном виде, а типовой состав экстрагируемых соединений достаточно просто регулируется полярностью используемого экстрагента. Такие подходы позволяют снизить расходы на разделение сложных смесей с целью получения индивидуальных целевых соединений.

В связи с этим постоянно расширяется интерес к ранее неиспользуемым источникам сырья растительного происхождения с целью получения новых продуктов с полезными свойствами.

Ранее [1] авторами был разработан высокоэффективный способ получения экстрактивных веществ из бересты березы.

Цель работы – изучить экстрактивную способность экстрагентов различного сорта для выделения продуктов растительного сырья.

В качестве объекта исследования была выбрана береста черёмухи дальневосточной Маака.

Черёмуха Маака (*Prunus maackii*) отличается высокой устойчивостью к техногенному и антропогенному воздействию, высокой устойчивостью к болезням и вредителям, морозо- и засухоустойчива, что позволяет успешно выращивать ее вблизи урбанизированных территорий [2, 3]. Высокая устойчивость растения к вредителям обуславливается значительным содержа-

нием фенольных соединений, фенолкарбоновых кислот и флавоноидов, что в совокупности с высоким содержанием амигдалина (витамин В17) при низком содержании балластных веществ делают данное растение привлекательным источником сырья для химической и фармацевтической промышленности [4].

Экстракция проводилась с помощью горячего метода Гольде. Суммарный выход экстрактов в зависимости от растворителя приведен в таблице 1.

Таблица 1. Выход экстрактов

Растворитель	Выход, %
Изопропанол : вода 7 : 3	77,4
этанол	30,6
гексан	14,9
этилацетат	20,0

Наилучшие результаты по выходу экстрагированных веществ получены при использовании в качестве экстрагента смеси изопропанола с водой, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами.

При использовании водосодержащих растворителей увеличение выхода экстрактивных веществ происходит за счет гидролиза соединений, связанных эфирными мостиками с высокомолекулярной основой бересты.

Таким образом, в качестве наиболее оптимальных экстрагентов для выделения продуктов растительного сырья являются спирты, обладающие наибольшей экстрактивной способностью.

Список литературы

1. Бакибаев А. А., Жук В. В., Яговкин А. Ю., Яновский В. А., Медведев Д. М. Исследование влияния природы экстрагентов в процессе тонкопленочной парофазной экстракции на состав, степень извлечения и форму получаемых продуктов // *Известия Томского политехнического университета*, 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 99–101.
2. Кладько Ю. В. Методика комплексной биоиндикационной оценки устойчивости древесных растений к техногенному загрязнению на урбанизированных территориях / Ю. В. Кладько, Л. Н. Скрипальщикова // *Сибирский лесной журнал*, 2019. – № 6. – С. 27–38. – DOI 10.15372/SJFS20190604. – EDN JWTPK.
3. Царенко Н. А. Фенольные соединения плодов некоторых видов *Radus* и *Cerasus* (Rosaceae) // *Вестник КрасГАУ*, 2010. – № 3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fenolnye-soedineniya-plodov-nekotoryh-vidov-radus-i-cerasus-rosaceae> (дата обращения: 01.03.2023).
4. Маняхин А. Ю., Колдаев В. М. Амигдалин в плодах растений семейства Rosaceae, произрастающих в Приморье // *ТМЖ*, 2019. – № 2 (76). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/amigdalyn-v-plodah-rasteniy-semeystva-rosaceae-proizrastayuschih-v-primorie> (дата обращения: 01.03.2023).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Л. Д. Ягудин¹, М. С. Драник^{1,2}, А. А. Пономарчук¹
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к. 4, yagudinld@icloud.com

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9

Цирконий, за счет высокой теплоты сгорания (~11 МДж/кг), представляет большой интерес в качестве компонента высокоэнергетических систем. Известно, что на реакцию способность циркония оказывает значительное влияние, в частности, состояние поверхности частиц [1]. Механоактивация является эффективным методом интенсификации химических и физико-химических процессов. Интенсивные механические нагрузки способствуют разрушению пассивирующей пленки на поверхности металлических частиц и образованию высокодефектных структур с повышенной реакционной способностью [2]. Ввиду сложного эмпирического характера механохимического взаимодействия между измельчаемыми частицами и компонентами среды, влияние механоактивации на физико-химические свойства и реакционную способность металлов остается недостаточно изученным.

Цель настоящей работы – изучить влияние механоактивации на структурно-морфологические характеристики и кинетику начальной стадии высокотемпературного окисления порошка металлического циркония.

Механоактивацию Zr (ПЦРК-1) проводили в планетарной мельнице АГО-2У в среде поверхностно-инактивного гексана при $\tau = 3\text{--}12$ мин ($m_{\text{н}}/m_{\text{ш}} = 1:12$). Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean (PanAlytical). Морфологию образцов изучали с использованием электронного микроскопа JSM-6460LA (JEOL) и лазерного анализатора частиц Analysette 22 (Fritsch). Кинетику окисления изучали с помощью синхронного термогравиметрического анализатора STA449F3 (NETZSCH). Измерения проводили в потоке воздуха при скорости нагрева 10 °/мин.

Установлено, что механоактивация ($\tau = 3$) сопровождается консолидацией частиц и увеличением среднего размера с ~14 до ~34,5 мкм, что свидетельствует о преимущественном протекании холодной сварки частиц. Как и следовало ожидать, дальнейшая обработка сопровождается разрушением агломератов: увеличение времени обработки с 3 до 12 мин приводит к уменьшению среднего размера частиц до ~10,5 мкм (рис. 1а).

По данным РФА установлено, что механоактивация приводит к разрушению оксидной

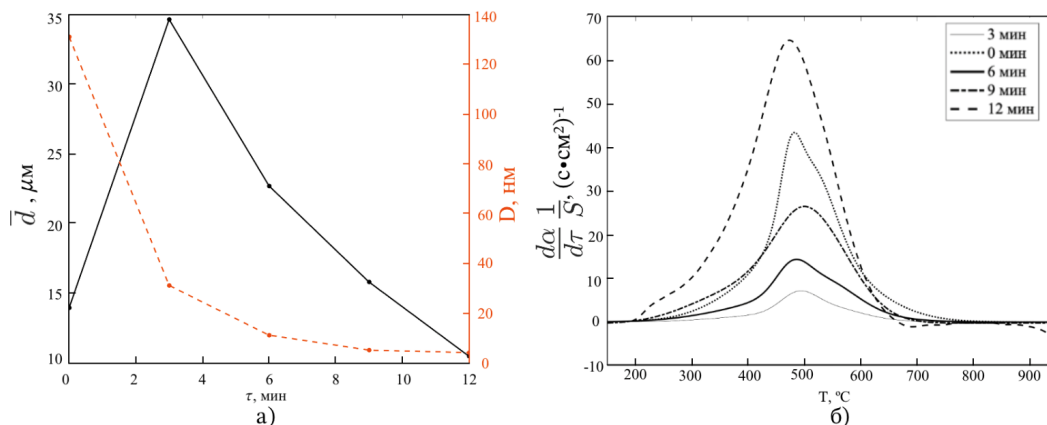


Рис. 1. Влияние τ на средний размер частиц (\bar{d}), ОКР (D) (а); зависимость скорости окисления от температуры (б)

пленки и образованию, предположительно, аморфизованного ZrC. Как и следовало ожидать, механоактивация приводит к значительным искажениям кристаллической решетки исходного Zr. Полнопрофильный анализ дифрактограмм показал, что в результате механоактивации значительно уменьшается размер ОКР: с ~ 130 нм ($\tau = 0$ мин) до ~ 4 нм при $\tau = 9$ мин.

Данные ДСК свидетельствуют о том, что механоактивация не оказывает существенного влияния на тепловой эффект, суммарное энерговыделение остается практически постоянным и составляет $\sim 9,5$ МДж/кг. На основе полученных ТГ-кривых была рассчитана степень превращения (τ) и определена скорость окисления в расчете на единицу площади поверхности порошка рассчитанного по \bar{d} (рис. 1б). Неожиданным кажется снижение пиковой скорости высокотемпературного окисления после механоактивации ($\tau = 3$ мин) более чем в 6 раз: с $43,5 (\text{с}\cdot\text{см}^2)^{-1}$ до $\sim 7 (\text{с}\cdot\text{см}^2)^{-1}$, что может объясняться окислением образцов в процессе пробоподготовки. По мере

увеличения длительности обработки, скорость окисления возрастает, достигая $64,5 (\text{с}\cdot\text{см}^2)^{-1}$ при $\tau = 12$ мин. Следует отметить, что при $\tau > 6$ мин на ДСК-кривой появляется новый экстремум в области ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о том, что механоактивация не только меняет кинетические параметры реакции, но и, по всей видимости, приводит к изменению механизма окисления. Это можно объяснить увеличением дефектности структуры и значительными различиями между механическими свойствами оксидной пленки на поверхности неактивированного циркония и карбидной пленки на поверхности механоактивированных образцов.

Таким образом, исследовано влияние механоактивации на структурно-морфологические характеристики Zr. Показано, что непродолжительная ($\tau < 12$ мин) механоактивация приводит к консолидации частиц и снижению скорости окисления. Дальнейшая обработка значительно интенсифицирует начальную стадию высокотемпературного окисления порошка циркония.

Список литературы

1. Zong Y., Jacob R. J., Li S., Zachariah M. R. // *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2015. – V. 119 (24). – P. 6171–6178.
2. Авакумов Е. Г. *Механические методы активации химических процессов.* – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬ- ТИОМОЧЕВИННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. В. Якукина

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Л. Дидух-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра физической и неорганической химии

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, yakutka20011@gmail.com

Определение низких и сверхнизких содержаний благородных металлов до настоящего времени остается актуальной задачей. Несмотря на это прямое измерение ультра-малых количеств некоторых благородных металлов имеет определенное ограничение или вовсе не возможно на фоне матричных компонентов и чувствительности системы детектирования. Для концентрирования благородных металлов предложен обширный перечень сорбентов, отличающихся как природой матрицы, так и природой функциональных групп. Наибольшей селективностью к благородным металлам характеризуются сорбенты с серосодержащими функциональными группами. Такие сорбенты извлекают благородные металлы из разбавленных растворов хлороводородной кислоты, в которых цветные и другие халькофильные элементы не образуют устойчивых комплексов, что позволяет осуществить отделение благородных металлов от цветных.

Поэтому целью данной работы являлось получение сорбента на основе сополимера винилового спирта формалина и тиомочевина и исследование его свойств по отношению к платиновым металлам для их концентрирования и определения.

В настоящей работе рассмотрен поливинилформаль в качестве основы для химической прививки тиомочевина и последующего использования полученных полимеров для извлечения и анализа платиновых металлов. Процесс синтеза заключается в ацетилировании поливинилового спирта, сопутствующего модифицирующего агента (тиомочевина) формальдегидом и последующей соконденсации. Количество тиомочевина изменяли от 5 мас. % до 20 мас. %. Полученные сорбенты в зависимости от количества введенной тиомочевина обозначены: ПВС-ТМ5, ПВС-ТМ10, ПВС-ТМ20.

Полученные полимерные сорбенты исследованы методом ИК-спектроскопии. В спектре поглощения имеется ряд характеристичных по-

лос, которые могут быть соотнесены с колебаниями следующих функциональных групп: поглощение при 3306 см^{-1} принадлежит вторичному амину $=\text{N}-\text{H}$ и $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, 1603 и 1132 см^{-1} относятся к $-\text{N}-(\text{C}=\text{S})-$, 1520 см^{-1} к $=\text{C}=\text{NH}$, а 959 и 540 см^{-1} к $=\text{C}-\text{S}-$. Наличие данных функциональных групп с различным сочетанием атомов O, S, N, C, H и отличающихся от исходных функциональных групп веществ, использованных при синтезе, может указывать на химический характер взаимодействия при соконденсации олигомеров в процессе получения поливинилформаль-тиомочевинного полимера. При переходе от сорбента ПВС-ТМ5 к ПВС-ТМ10, а затем к ПВС-ТМ20 наблюдается увеличение интенсивности поглощения при частоте, соответствующей связи $=\text{C}-\text{S}-$.

Изучение поверхности полученных полимерных хелатообразующих смол проводили с помощью сканирующей электронной микроскопией. Синтезированные смолы имеют развитую неоднородную поверхность, состоящую из глобулярных структур, которые образованы многочисленными разветвленными волокнами. Срез глобулярных структур представляет собой сетчатую структуру.

Синтезированные сорбенты устойчивы к воздействию растворов $1-4\text{ М НСl}$ комнатной температуре и $0,5-1\text{ М НСl}$ при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Термогравиметрический анализ показал, что при температуре $232,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеется эндотермический пик, который может быть связан с процессом пиролиза органической основы сорбента. В процессе нагрева происходит разложение сорбентов с выделением следующих компонентов: изоциановая кислота (от $210\text{ }^{\circ}\text{C}$); HCN , COS , CS_2 , NH_3 – (от $260\text{ }^{\circ}\text{C}$); SO_2 (от $280\text{ }^{\circ}\text{C}$); CO_2 ($470-670\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Исследована сорбционная способность сорбентов ПВС по отношению к Pt(IV) , Pd(II) , Rh(IV) , Ru(IV) , Ir(IV) . Количественное извлечение ($\geq 95\%$) достигается для Pt(IV) и Pd(II) в диапазоне 2 М НСl – $\text{pH } 3$. Максимальная сте-

пень извлечения Rh(IV), Ru(IV), Ir(IV) не превышала 20 %.

Время установления сорбционного равновесия зависит от температуры и составляет 40 мин при комнатной температуре. С увеличением температуры до 60 °С время установления сорбционного равновесия снижается до 5 мин.

Показано, что применение динамического режима концентрирования при 60 °С позволяет увеличить степень извлечения Ru(IV) в два раза.

Увеличение степени извлечения Ir(IV), Rh(III), Ru(IV) достигается введением SnCl₂ в исходный раствор.

Участие в конференции поддержано Красноярским краевым фондом науки.

СЕНСОРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ

Ю. А. Яркаева, Д. А. Дымова, Я. Р. Абдуллин

*Уфимский университет науки и технологий
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, julijajarkaeva05@gmail.com*

Антибиотики представляют собой один из важнейших терапевтических классов, оказывающих влияние на здоровье человека. Контроль содержания антибиотиков стал неотложной задачей не только для окружающей среды и пищевых продуктов, но и для биологических образцов, что позволяет оптимизировать клиническое использование антибиотиков. Для определения и распознавания лекарственных соединений, в том числе антибиотиков, в последнее время активно внедряются и применяются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия. При создании сенсоров для определения антибиотиков основным и чаще всего применяемым подходом к модифицированию электродов является использование полимеров с молекулярными отпечатками или, как их принято чаще называть, молекулярно импринтированных полимеров (МИП). Технология молекулярного импринтинга позволяет внедрять высокоспецифичные сайты для определяемого вещества внутрь полимерного материала посредством полимеризации мономера в присутствии темплата [1].

Альтернативный метод включает сначала смешивание полимера и темплата, а затем инверсию фаз за счет введения растворителя, в котором сам полимер не растворяется (wet phase inversion, WPI), либо за счет выпаривания растворителя, если полимер выдерживает процесс нагревания (dry phase inversion, DPI). Метод DPI проще и удобнее в изготовлении, так как в отличие от WPI не требует подбора второго растворителя. DPI обычно проводят при нагревании. Поэтому в данном случае представляют значительный интерес и могут быть использо-

ваны полиарилефталиды (ПАФ), являющиеся электропроводящими в тонких слоях, химически устойчивыми к нагреванию и воздействию агрессивной среды. ПАФ ранее были изучены и применены при изготовлении сенсоров для создания композитных материалов [2].

Селективность и чувствительность являются основной и важной характеристикой МИП-сенсоров. Часто нанесение полимера на поверхность электрода приводит к уменьшению токов. Поэтому в сенсорный слой необходимо добавлять различные примеси, повышающие чувствительность. Комбинация наноматериалов с МИП может наделять сенсор значительно улучшенными характеристиками обнаружения, поскольку наноматериал обеспечивает такие свойства, как увеличенная площадь поверхности, повышенная проводимость и электрокаталитическая активность с облегчением переноса электронов, тогда как МИП обеспечивают эффект селективного распознавания.

Так, например, разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного восстановленным оксидом графена и ПАФ с молекулярными отпечатками, полученными методом инверсии фаз, позволяющий определять линкомицин в линейном диапазоне концентраций 2,5–500 мкМ с пределом обнаружения 0,68 мкМ, в том числе в реальных образцах (моче, плазме крови). А для определения кларитромицина использовали вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитом хитозана с графитированной сажей Carboblack C (CBC) и ПАФ с

соответствующими молекулярными отпечатками. Результаты показали, что нанесение СВС на поверхность СУЭ приводит к значительному увеличению чувствительности сенсора к кларитромицину, а наличие специфических полостей связывания в полимерной пленке позволяет

определять кларитромицин с чувствительностью, превышающей 3,2 раза чувствительность аналогичного сенсора без молекулярных отпечатков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, № 21-73-00295.

Список литературы

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D. A., Zagitova L. R., Nazyrov M. I. // *Electrochimica Acta*, 2022. – Vol. 433. – № 141222.
2. Яркаяева Ю. А., Дубровский Д. И., Зильберга Р. А., Майстренко В. Н. // *Электрохимия*, 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 591–603.

Подсекция 3.1 | Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

ХИРАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ: ОТ ИСТОКОВ К ПЕРСПЕКТИВАМ

Р. А. Зильберг, А. В. Шабля, М. А. Сычева

Уфимский университет науки и технологий

450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, Заки Валиди 32, ZilbergRA@yandex.ru

Современные достижения в изучении молекулярных механизмов заболеваний и методов фармакологического лечения в полной мере обосновывают необходимость применения оптически активных действующих веществ. Наряду с разработкой эффективных методов стереоселективного синтеза важное значение приобретает создание доступных аналитических методов анализа оптически активных действующих веществ. Классические методы аналитической химии: хроматография на хиральных фазах, ЯМР-спектроскопия, капиллярный электрофорез несмотря на свою эффективность достаточно затратны, требуют высококвалифицированного персонала, не всегда допускают анализ многокомпонентных смесей и требуют значительно времени на проведение анализов. В случае рутинных анализов, особенно вне стационарных лабораторий, эти недостатки становятся критичными. Именно этими соображениям обусловлен интерес к развитию электрохимических методов анализа с применением энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) [1–5]. Данные методы могут применяться на всех стадиях разработки, производства и контроля качества лекарственных препаратов, содержащих в своей основе оптически активные вещества.

При разработке таких сенсоров всегда возникает вопрос, каким образом дискриминировать аналитические сигналы, поскольку в большинстве случаев вольтамперограммы энантиомеров имеют близкие характеристики, а потенциалы пиков их окисления (восстановления) незначительно различаются между собой.

Получение энантиодифференцированного аналитического сигнала оптически активного аналита обеспечивается хиральным вольтамперометрическим селектором, однако универсальных селекторов, равно как и способов их создания, не существует из-за сложности процессов протекающих на поверхности сенсора. Каждый селектор имеет свою область распознавания, часто ограниченную одним конкретным соединением, которая определяется экспериментально. Доклад представляет обзор наиболее интересных и важных тенденций связанных с методами разработки, исследования и практического применения энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров на основе новых хиральных материалов для распознавания энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений. Рассмотрены энантиоселективные сенсоры на основе хиральных наночастиц ряда металлов (Cu, Au, Ag, Pt, Pd) [1]; мезопористых металлов с молекулярными отпечатками; одностенных углеродных нанотрубок [2]; «умных» полимеров; металлоорганических каркасных структур; комплексов металлов [3–4] и их композитов; хиральных ионных жидкостей, супрамолекулярных структур [5]. Приведены примеры практического применения хиральных сенсоров. Обсуждаются проблемы и перспективы развития вольтамперометрии использующей хиральные вольтамперометрические сенсоры в анализе и распознавании оптически активных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>.

Список литературы

1. Maistrenko V. N. *Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials* / V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // *J. Anal. Chem.*, 2020. – Vol. 75. – № 12. – P. 1514–1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102. – EDN SRLPLA.
2. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zil'berg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*, 2022. – Vol. 34. – № 11. – P. 1472–1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.
3. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zil'berg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // *Inorganics*, 2022. – Vol. 10. – № 8. – P. 117. – <https://doi.org/10.3390/inorganics10080117>. – EDN CLFIKF.
4. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *J. Anal. Chem.*, 2021. – Vol. 76. – № 12. – P. 1438–1448. – DOI 10.1134/S1061934821120145. – EDN FJIVJ.
5. A Chiral Voltammetric Sensor Based on a Paste Electrode Modified by Cyanuric Acid for the Recognition and Determination of Tyrosine Enantiomers / R. A. Zil'berg, V. N. Maistrenko, L. R. Kabirova [et al.] // *J. Anal. Chem.*, 2020. – Vol. 75. – № 1. – P. 101–110. – DOI 10.1134/S1061934820010189. – EDN XCCDWY.

СОЗДАНИЕ МЕТОДА МЕТАБОЛОМНОГО СКРИНИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

А. Д. Рогачев^{1,2}, Н. В. Басов^{1,2}, Ю. С. Сотникова^{1,2,3}, Ю. В. Патрушев^{2,3},
А. Г. Покровский², Н. Ф. Салахутдинов^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 9.

²Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5, rogachev@nioch.nsc.ru

Метаболиты являются низкомолекулярными субстратами и продуктами биохимических реакций; они играют ключевую роль в обеспечении энергией живых систем, являются компонентами внутри- и внеклеточных сигнальных путей, несут информацию о физиологическом состоянии живого организма и протекающих патологических процессах. Метаболомный профиль наиболее информативно отражает биохимическую активность организма. Одним из факторов, который в наибольшей степени способствует быстрому развитию метаболомики, является ее широкий спектр применения, охватывающий такие области исследований как изучение патологий человека и животных, фармразработка и разработка новых диагностических инструментов в медицине.

Существующие технологии позволяют изучать до сотен метаболитов в сложных биологических матрицах. Основным методом анализа в этом случае является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометриче-

ской детекцией (ВЭЖХ-МС). Для разделения и анализа метаболитов чаще всего используется хроматография гидрофильных взаимодействий, или гидрофильная хроматография (ГФХ), а также обращенно-фазовая хроматография (ОФХ).

Для анализа полярных метаболитов в режиме ГФХ применяются хроматографические колонки с полярным сорбентом. Анализ образцов в условиях ОФХ широко используется для скрининга сложных липидов, тогда как полярные метаболиты (монозы, аминокислоты, кетокислоты и др.) с трудом анализируются в этом режиме из-за слабого хроматографического удерживания и подавления ионизации в условиях электрораспыления. Ранее было показано, что анализ полярных метаболитов в условиях ГФХ с масс-спектрометрической детекцией наиболее эффективен в условиях применения элюента с высокой основностью [1]. В то же время, использование таких элюентов будет приводить к разрушению силикагелевой основы сорбентов, в связи с чем авторы [1] предлагают использовать

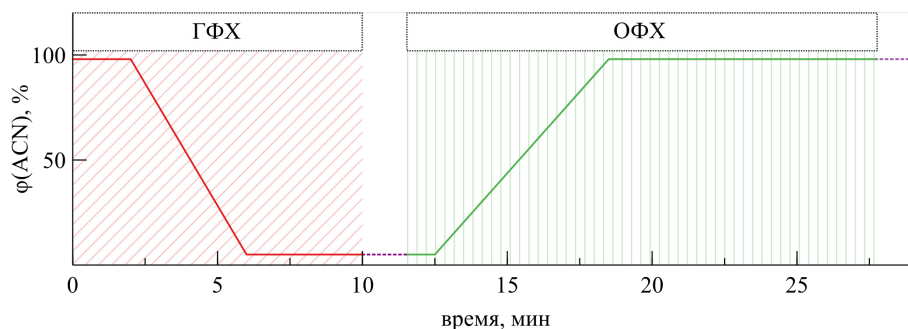


Рис. 1. Диаграмма изменения концентрации АСН в комбинации чередующихся градиентов ГФХ и ОФХ (элюент А – водный 20 мМ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$, $\text{pH} = 9,8$; элюент Б – АСН)

колонки с сорбентом на основе органического полимера.

В данной работе предлагается подход к метаболомному скринингу как полярных метаболитов, так и гидрофобных (липидов) с применением монолитной колонки на основе сополимера стирола, дивинилбензола и 1-винил-1,2,4-триазола. Было показано, что на такой колонке реализуется разделение метаболитов в условиях ГФХ и ОФХ при использовании в качестве элюентов буферного раствора 20 мМ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$ ($\text{pH} = 9,8$) и АСН [2]. Разработанный подход заключается в двух последовательных анализах образца (в условиях ГФХ и ОФХ, рис. 1), а его

основным преимуществом является существенное уменьшение времени анализа за счет использования одной колонки, способной работать в смешанном режиме, и исключения этапа регенерации к исходному составу элюента, который предполагается при работе в градиентном режиме элюирования.

В результате был разработан метод метаболомного скрининга с помощью ВЭЖХ-МС/МС и комбинации методов ГФХ и ОФХ, реализуемой на простой в изготовлении монолитной колонке и одном и том же наборе элюентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-01068.

Список литературы

1. Li K., Naviaux J. C., et al. // *Metabolomics*, 2017. – Vol. 13. – № 10. – P. 122.
2. Басов Н. В. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2022. – V. 30. – № 6. – С. 591–588.

МИП-СЕНСОР НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНКОМИЦИНА

Я. Р. Абдуллин, Д. А. Дымова, Ю. А. Яркаяева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. А. Яркаяева

Уфимский университет науки и технологий
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, freepoison258@gmail.com

Чрезмерное использование антибиотиков приводит к усугублению устойчивости к противомикробным препаратам, поэтому контроль содержания антибиотиков является важной задачей не только для окружающей среды и пищевых продуктов, но и для биологических образцов [2].

Вольтамперометрические методы успешно применяются для определения антибиотиков в фармацевтических лекарственных формах и

биологических жидкостях. Основной проблемой данных методов является недостаточная селективность определений, поэтому использование молекулярно импринтированных полимеров (МИП) – наиболее перспективный подход к решению. Одним из способов получения МИП является образование полимера с помощью полимеризации мономера вокруг молекулы-темплата, содержащим специфические полости определяемого антибиотика после его вымыва-

ния. Также может использоваться метод инверсии фаз, в котором применяются готовые полимеры, осаждаемые из раствора в присутствии определяемого вещества [3, 4].

Для повышения чувствительности обнаружения может быть использован оксид графена (ОГ), обладающий высокой электропроводностью, большой удельной поверхностью и механической прочностью [1]. С целью удаления карбоксильных и карбонильных групп и увеличения электропроводности материала в электрохимических сенсорах используют восстановленный ОГ (вОГ). На рис. 1 представлены ИК-спектры ОГ с характеристическими полосами при 1025, 1223, 1414, 1715 и 3419 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям С–О, С–О–С, С–ОН, С=О и –ОН, и вОГ, где указанные полосы резко уменьшаются или исчезают, подтверждая восстановление ОГ до вОГ.

В данной работе для определения линкомицина (Лин) был разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного вОГ и молекулярно импринтированным полиариленталидом (миПАФ), полученным методом инверсии фаз.

Дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) раствора Лин на СУЭ, СУЭ/вОГ, СУЭ/вОГ/ПАФ, СУЭ/вОГ/миПАФ (рис. 2) показывают, что нанесение вОГ на поверхность СУЭ приводит к увеличению чувствительности сенсора к Лин. За счет каталитических свойств ОГ потенциал окисления смещается в катодную

область. Можно заметить, что наличие молекулярных отпечатков повышает чувствительность СУЭ/вОГ/миПАФ в 3,05 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, № 21-73-00295.

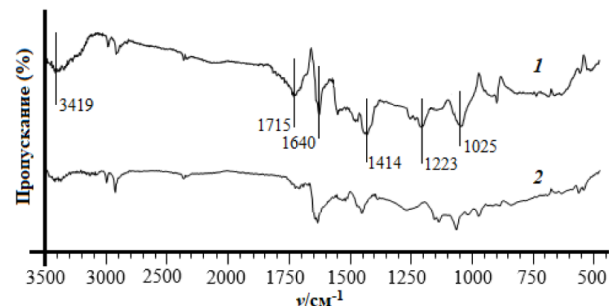


Рис. 1. ИК-спектры ОГ (1) и вОГ (2)

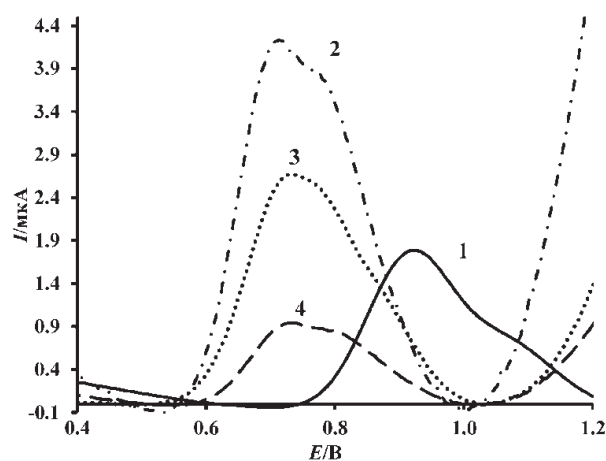


Рис. 2. ДИВ 0,5 мМ раствора Лин на СУЭ (1), СУЭ/вОГ (2), СУЭ/вОГ/ПАФ (3), СУЭ/вОГ/миПАФ (4) (ФБР, 20 мВ/с)

Список литературы

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D. A., Zagitova L. R. // *Electrochimica Acta*, 2022. – Vol. 433. – P. 141222.
2. Wu Y., Ye S., Hu S. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2006. – Vol. 41. – P. 820–824.
3. Gavrilă A. M., Stoica E. B., Iordache T. V., Sârbu A. // *Appl. Sci.*, 2022. – Vol. 12. – P. 3080.
4. Baeza-Fonte A. N., Garcés-Lobo I., Luaces-Alberto M. D., Gonçalves L. M., Sotomayor M., Valdés-González A. C. // *J Chromatogr Sci.*, 2018. – Vol. 56. – P. 187–193.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВЫХ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ ИНВЕРТАЗЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ИММУНОХИМИИ

А. В. Азарова, Е. И. Михневич, Е. В. Дорожко

Научный руководитель – к.х.н., доцент отделения химической инженерии ИШПР Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ava78@tpu.ru

В настоящее время возрос исследовательский интерес к альтернативным меткам конъюгатов вторичных антител для задач иммунохимического метода анализа. Основная идея и новизна работы заключается в осуществлении замены традиционно используемой ферментной метки (пероксидазы хрена) в конъюгатах для иммуноферментного метода анализа на более дешёвый и доступный фермент-инвертазу. Инвертаза – это фермент, катализирующий гидролиз (расщепление) сахарозы (столового сахара) на фруктозу и глюкозу. Образование продукта реакции – глюкозы открывает возможности измерения антител или антигенов персональным глюкометром, что расширяет возможности домашней персонализированной медицины с снижением нагрузки на стационары и клинические лаборатории в период пандемии. Первоначальной задачей работы было определить активность инвертазы до и после сшивания с антителами через измерения содержания глюкозы персональным глюкометром. Перйодатный метод использовался для ковалентной «пришивки» фермента к антивидовым моноклональным антителам собаки (модельные антитела).

Методика исследования каталитической активности заключалась в построении графика Лайнуивера–Берка.

В растворы сахарозы, концентрациями 10, 20, 40 ммоль/л, добавляли инвертазу (1 мг) при

постоянном перемешивании при 45 °С в течение 3, 5 и 10 минут. Фермент инвертаза катализирует гидролиз сахарозы в кислой среде, следовательно, необходимо перевести полученные растворы в трис-буфер, так как глюкометр измеряет содержание глюкозы в среде с рН = 7–9. На рисунке 1 представлен график Лайнуивера–Берка, по которому определяли каталитическую активность фермента: константа Михаэлиса 0,083 моль/л.

Методика синтеза конъюгатов заключалась в следующих этапах:

К инвертазе (1 мг) добавили периодат натрия (0,1 М), смесь Раствор поместили в термостат в пробирке эппендорф, обернутой фольгой, на 20 минут при 25 °С. Далее к смеси добавили раствор иммуноглобулина (2 мг/мл) и оставили в термостате на 1 час при 37 °С. Далее к смеси добавили боргидрид натрия (0,1 М) и оставили в термостате на 20 минут.

Полученный конъюгат добавляли в растворы сахарозы и определяли каталитическую активность фермента с помощью персонального глюкометра по аналогичной методике, описанной выше. Значение каталитической активности конъюгата на основе инвертазы не изменилось после конъюгирования с антителами.

Глюкометр позволяет определять концентрацию глюкозы на разных стадиях реакции, при увеличении времени протекания реакции, концентрация увеличивается.

График Лайнуивера–Берка

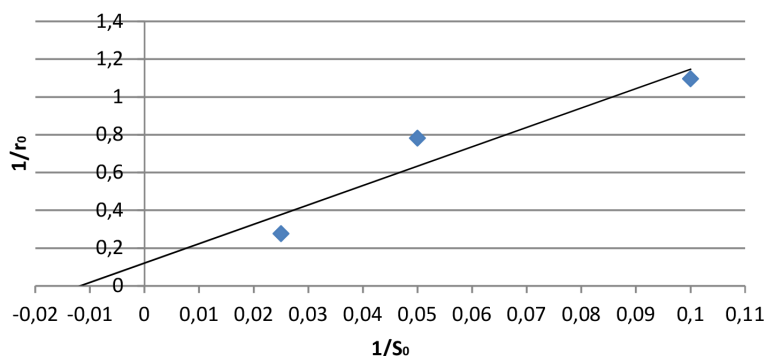


Рис. 1. График зависимости обратных величин скорости реакции от начальной концентрации субстрата

Список литературы

1. Lisi F., Peterson J. R., Gooding J. J. The application of personal glucose meters as universal point-of-care diagnostic tools. // *Biosensors and Bioelectronics*, 2020. – Vol. 148. – 111835.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛМИСАРТАНА IN VITRO

М. М. Алексеева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tma20@tpu.ru

Телмисартан является производным бифенил-2-карбоновой кислоты, содержит две бензимидазольные группы. Применяется для начального этапа лечения высокого кровяного давления и легкой / умеренной гипертензии, хорошо переносится, с меньшей частотой кашля, чем ингибиторы АПФ [1, 2].

Целью исследования является определение Телмисартана в биологических жидкостях методом флуоресцентного анализа. Разработка методики позволит контролировать концентрацию вещества и регулировать дозировку у пациентов с сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Ранее были исследованы флуоресцентные свойства субстанции Телмисартан и лекарственного препарата «Телмиста», эмпирическим путем определены условия регистрации аналитического сигнала: растворитель 0,01 М NaOH, длина волны возбуждения 290 нм, длина волны люминесценции 365 нм, параметры строба – задержка сигнала 0,70 мкс, длительность сигнала

4,70 мкс. На основе полученных спектров построена градуировочная зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества, а также рассчитан относительный квантовый выход.

Для определения Телмисартана *in vitro*, была использована плазма крови человека, так как известно, что данное вещество связывается с белками плазмы крови, в основном с альбумином и альфа-1 гликопротеином на 99,5 % [3].

С помощью двумерного сканирования определена максимальная интенсивность сигнала образца в плазме при длине волны 490 нм. Для количественного определения использовали метод добавок с построением градуировочной зависимости интенсивности сигнала от содержания Телмисартана в модельном растворе. Уравнение зависимости аналитического сигнала от концентрации Телмисартана имеет вид $y = 79,996x$, а коэффициент корреляции равен 0,9745 (Рис. 1).

Дальнейшая валидация метода и апробация клинических образцов позволит сделать вывод о

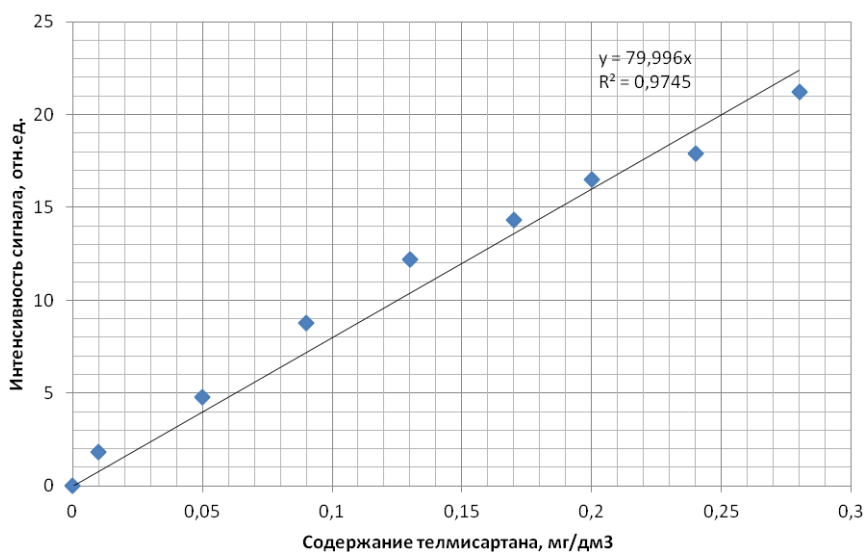


Рис. 1. Градуировочный график зависимости интенсивности сигнала от содержания Телмисартана в растворе

возможности применения в условиях медицинской практики.

Для количественного определения использовали метод добавок с построением градуировочной зависимости интенсивности сигнала от содержания Телмисартана в модельном растворе. Уравнение зависимости аналитического сигнала от концентрации Телмисартана имеет вид

$y = 79,996x$, а коэффициент корреляции равен 0,9745.

Дальнейшая валидация метода и апробация клинических образцов позволит сделать вывод о возможности применения в условиях медицинской практики.

Работа поддержана Государственным Зада-нием РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Lai Ming-Chi, Wu Sheng-Nan, Huang Chin-Wei // *Telmisartan, an Antagonist of Angiotensin II Receptors, Accentuates Voltage-Gated Na^+ Currents and Hippocampal Neuronal Excitability. Frontiers in Neuroscience*, 2020. – Vol. 14. – 902.
2. Paramanindita Asti Swari, Harahap Yahdiana, Prasaja Budi, et al // *A bioequivalence study of two telmisartan 80 mg tablets in healthy Indonesian subjects: an open label, three-way, three-period, partial replicate crossover study. Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2020. – Vol. 46 (11). – 1747–1752.
3. Ma Ye-Ping, Yang, Yue, et.al // *Angiotensin II type 1 receptor blockers favorably affect renal angiotensin II and MAS receptor expression in patients with diabetic nephropathy. JRAAS – Journal of the Renin-Angiotensin-Aldosterone System*, 2020. – Vol. 21(2).

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ АЭРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. И. Аленина, В. Н. Смирнова, В. Ю. Сенченков
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент Н. В. Автина

Белгородский Государственный Национальный Исследовательский Университет
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85, 1378672@bsu.edu.ru

В настоящее время активно ведутся исследования по созданию новых лекарственных форм, открытию современных материалов и вспомогательных веществ. Одним из таких является бактериальная целлюлоза (БЦ).

Целью работы являлось изучение особенности технологии аэрогеля на основе бактериальной целлюлозы. Для достижения данной цели были решены следующие задачи: определены оптимальные субстраты для выращивания культуры и получены субстанции бактериальной целлюлозы; предложена технология производства аэрогеля.

Бактериальная целлюлоза представляет собой плотную трехмерную сетку в форме студенистой пленки. Благодаря ее волокнистой структуре и высокой пористости она характеризуется водоудерживающей способностью. Преимущество БЦ над растительной целлюлозой состоит в том, что она не нуждается в очистке от лигнина, гемицеллюлозы и других примесей, обладает большей прочностью, эластичностью и биосовместимостью [1]. В качестве проду-

центов могут выступать бактерии, чаще всего грамотрицательные – *Gluconacetobacter*, а также представители родов *G. xylinus*, *G. Hansenii*, *Agrobacterium*, *Azotobacter* и другие [2]. Кроме чистых бактерий возможно использование симбиотических культур, например, *Medusomyces gisevii*. Она представляет собой культуру, состоящую из разных видов уксуснокислых бактерий и дрожжей [3].

Для выращивания БЦ необходимо было определиться с питательными субстратами, обеспечивающими оптимальный по скорости и массе рост пленки. Наиболее подходящими из изученных субстратов стали следующие: специальная среда [4], стерильная брага без фильтрации, стерильная брага фильтрованная, меласса осветленная 2 %. На данных субстратах наблюдался качественный рост пленок нужной толщины и физической прочности.

Полученные путем культивирования симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* бактериальные пленки очищали от клеток и компонентов питательного субстрата следующим

образом: образец пленки помещали в 0,1 н раствор NaOH и выдерживали при 80 °С в течении 30 минут на водяной бане. Затем образец извлекали из раствора щелочи, помещали в раствор 0,5 н соляной кислоты, выдерживали 5 минут с целью нейтрализации остатков щелочи, после чего промывали пленку в дистиллированной воде до нейтральной реакции среды [5]. Пленки, очищенные данным способом, в дальнейшем подвергали измельчению.

Измельчение пленок бактериальной целлюлозы производили с помощью мельницы химической. Небольшие кусочки помещали внутрь мельницы и производили измельчение до получения однородной массы пастообразной консистенции. Затем взвешивали полученную массу и распределяли по чашкам Петри с до-

бавлением воды очищенной (1 : 1). Наполненные чашки выдерживали в морозильной камере при температуре –40 °С в течении суток и направляли на лиофильную сушку. В результате проведенного технологического процесса полученный продукт представлял собой аэрогель в виде пористой, легкой пластинки.

Таким образом, в результате проведенной экспериментальной работы разработана технология получения аэрогеля на основе бактериальной целлюлозы, продуцентом которой является симбиотическая культура *Medusomyces gisevii*. Аэрогель не является конечным продуктом, его планируется использовать в качестве носителя лекарственных средств в технологии трансдермальных лекарственных форм.

Список литературы

1. Сковрцова З. Н. Физико-химическая механика бактериальной целлюлозы / Сковрцова З. Н., Громовых Т. И., Грачев В. С., Траскин В. Ю. // Коллоидный журнал, 2019. – № 4. – С. 441–452.
2. Ревин В. В., Лияськина Е. В., Сапунова Н. Б., Богатырева А. О. Выделение и характеристика штаммов – продуцентов бактериальной целлюлозы // Микробиология, 2020. – № 1. – С. 88–98.
3. Гладышева Е. К. Биосинтез бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* / Гладышева Е. К., Скиба Е. А. // Вестник ВГУИТ, 2015. – № 3. – С. 149–157.
4. Свидетельство № 474 о регистрации в качестве ноу-хау результата интеллектуальной деятельности.
5. Пат. № 2754368 Российская Федерация МПК C12P19/04 C12N1/22 Способ очистки бактериальной целлюлозы / Костинская В. А.; заявитель и патентообладатель АлтГТУ. – № 2021106227; заявл. 10.03.2021; опубл. 01.09.2021, Бюл. № 25.

ФЕНОЛЬНЫЙ СОСТАВ МАЛИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕСТА ПРОИЗРАСТАНИЯ

О. О. Бабич, В. В. Ларина, А. Х. Бахтиярова

Научный руководитель – д.т.н., директор НОЦ «Прикладная биотехнология» О. О. Бабич

ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
236041, Россия, Калининград, ул. А. Невского, 14, bakhtiarova.allina@yandex.ru

Малина обыкновенная является одной из самых распространенных ягодных культур в России [1]. Интерес к ней обусловлен не только вкусом-ароматическими качествами, но и полезными свойствами, в частности антиоксидантной активностью (АОА). Благодаря повышенному накоплению фенольных компонентов в плодах малина способна эффективно поглощать свободные радикалы и противостоять развитию болезней, связанных с нарушением клеточного метаболизма [2]. Несмотря на высокую степень изученности этого растения, детальные сведения

об особенностях состава ягод в различных условиях произрастания отсутствуют. Именно поэтому целью работы стала оценка плодово-ягодного сырья малины разных регионов России с позиций содержания фенольных компонентов и антиоксидантных свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны плоды малины, собранные на территории Карельской республики, Калининградской и Ленинградской областей. Экстракты были получены метанолом по методу Сокслета. Состав экстрактов оценивался методом высокоэффек-

тивной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Скрининг антиоксидантной активности проводился спектрофотометрически по способности поглощать радикалы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH). В качестве стандартного антиоксиданта использовался раствор тролокса. Результаты представлены в мкмоль эквивалентов тролокса на грамм сухого сырья.

По результатам ВЭЖХ-анализа было установлено, что основными компонентами экстракта малины Ленинградской области были эллаговая кислота (1241,03 мг/кг) и ее производные (886,63 мг/кг), галловая кислота (64,19 мг/кг), катехин (34,91 мг/кг) и изокверцетин (63,07 мг/кг). Ягоды, собранные в Калининградской области, содержали перечисленные компоненты в меньшем количестве. Кроме того, в этом экстракте были определены спиреозид и следы кафтаровой кислоты. Малина, собранная в республике Карелия, содержала кафтаровую кислоту (44,16 мг/кг), катехин (31,34 мг/кг), гиперозид (28,49 мг/кг), изокверцетин (88,32 мг/кг) и его

производные (121,07 мг/кг), а также астрагалин (33,19 мг/кг). Наибольшую АОА, определенную по способности улавливать радикалы DPPH, показали экстракты плодов Ленинградской области (124,18 мкмоль экв. тролокса/г), что согласуется с ее богатым фенольным составом. Ягоды, собранные в Калининградской области, показали значение АОА, равное 107,53 мкмоль экв. тролокса/г. Наименьшей активностью обладали ягоды из Карелии (95,42 мкмоль экв. тролокса/г). Кроме того, именно в этом экстракте было идентифицировано меньше всего БАВ.

Таким образом, показаны фенольный состав и АОА экстрактов ягод малины. Установлено различие состава и АОА экстрактов в зависимости от области произрастания растения. Полученные результаты позволяют рекомендовать плодово-ягодное сырье малины Ленинградской области как источник дополнительных фенольных компонентов для производства фармацевтических и пищевых продуктов с антиоксидантным действием.

Список литературы

1. Латков Н. Ю. и др. Анализ и перспективы развития ягодного растениеводства в РФ // *International agricultural journal*, 2020. – № 6. – С. 47–58.
2. Lopez-Corona A. V. et al. Antioxidant, Anti-Inflammatory and Cytotoxic Activity of Phenolic Compound Family Extracted from Raspberries (*Rubus idaeus*): A General Review // *Antioxidants*, 2022. – V. 11. – № 6. – С. 1192.

МЕТАБОЛОМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ МЫШЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НОВЫХ ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОЛИТНОЙ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Н. В. Басов^{1,2}, А. Д. Рогачев^{1,2}, Е. В. Гайслер¹, М. В. Хвостов^{1,2}, С. О. Куранов², Д. А. Понькина², О. А. Лузина², Ю. С. Сотникова^{1,2,3}, Ю. В. Патрушев^{1,3}, А. Г. Покровский¹, Н. Ф. Салахутдинов^{1,2}
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Д. Рогачев

¹Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 9.

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5, basov@nioch.nsc.ru

Действие ксенобиотиков различного химического строения на живые системы сопровождается различными биологическими ответами в виде изменения концентраций низкомолеку-

лярных эндогенных соединений (метаболитов). Исследование совокупности метаболитов (метаболома) может демонстрировать фенотипические изменения в тканях и органах животной

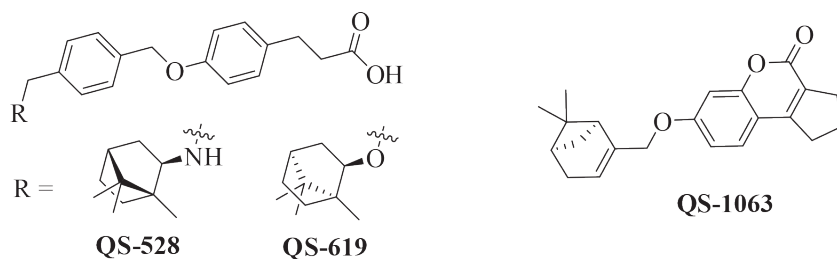


Рис. 1. Структуры соединений, исследованных в работе

модели. Кроме того, такие исследования могут помочь в разработке новых лекарственных средств при описании их фармакологических эффектов.

В данной работе проведено метаболомное исследование цельной крови мышей с диет-индуцированным сахарным диабетом 2 типа (СД2), которым вводили ряд синтезированных в нашей лаборатории веществ (рис. 1), а также препарат сравнения (метформин). Скрининг метаболитов проводили путем анализа сухих пятен крови животных методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием колонки с монолитным полимерным сорбентом на основе 1-винил-1,2,4-триазола и условий, разработанных ранее [1].

В исследовании участвовало 6 групп ($n = 6-8$) самцов мышей C57Bl/6. Группы включали в себя: здоровый контроль, мышей с СД2, а также мышей с СД2, получавших индивидуальные соединения QS-528, QS-619 (оба по 30 мг/кг), QS-1063 в дозе 50 мг/кг или препарат сравнения метформин (250 мг/кг). Исследуемые вещества вводили животным внутривенно 1 раз в день на протяжении 28 дней. По окончании эксперимента у животных были взяты образцы крови и проведен метаболомный анализ. Полученные результаты были обработаны с использованием методов математической статистики.

Проведенный анализ показал, что у животных с диет-индуцированным СД2 происходит повышение уровня липидов крови, в частности фосфатидилхолинов, в числе которых: фосфатидилхолин (18:0/18:2) и фосфатидилхолин (36:0), а также инозитолфосфатов, керамидов и глицеролфосфатов. При этом также отмеча-

ются изменения в содержании ряда других метаболитов. Последующее введение животным метформина приводило к нормализации уровня фосфатидилхолина (36:0), мочевины и индоксилсульфата.

При введении животным агента QS-528, являющегося производным фенилпропановой кислоты и изоборниламина, наблюдалась нормализация содержания фенилмолочной кислоты, а также N-глюкозамина, тогда как его аналог, соединение QS-619, имеющий борнеольный фрагмент, восстанавливал содержание ряда липидов (фосфатидилхолины, фосфатидилинозитолы и некоторые керамиды) и органических кислот. У мышей, получавших QS-1063, производное кумарина и миртенола, наблюдалась нормализация содержания ряда аминокислот, фенилпирувата и фосфатидилглицерола (36:1).

В оральном глюкозотолерантном тесте, проведенном в конце эксперимента, наиболее выраженный гипогликемический эффект был обнаружен у мышей, получавших QS-619. Введение агентов QS-1063 и QS-528 не привело к улучшению толерантности к глюкозе у мышей.

Таким образом, метаболомный анализ крови мышей, показал, что исследованные соединения, вероятно, воздействуют на разные метаболические процессы, несмотря на общие структурные фрагменты. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях метаболомного скрининга в разработке и изучении механизма действия новых лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-01068.

Список литературы

1. Басов Н. В. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2022. – Т. 30. – № 6. – С. 591–588.

АМИДЫ ДИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ТЕРАПИИ МЕТАБОЛИЧЕСКОГО СИНДРОМА

М. Е. Блохин, С. О. Куранов, М. В. Хвостов, О. А. Лузина, Н. Ф. Салахутдинов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. О. А. Лузина

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9, mblokhin@nioch.nsc.ru

Подсемейство ядерных рецепторов, активируемых пероксисомными пролифераторами (PPAR), рассматривается в качестве ценных фармакологических мишеней, активация которых может нормализовать метаболические дисфункции, связанные с сахарным диабетом 2-го типа. Перспективным считается использование дуальных агонистов PPAR- α и PPAR- γ (глитаз-

ры), сочетающих в одной молекуле свойства α - и γ агонистов.

(S)-2-Этоксипропан-3-карбоновая кислота считается фармакофорным фрагментом, общим для глитазаров. Главной особенностью этого фрагмента является его связывание как с PPAR- α , так и с PPAR- γ рецепторами, что позволяет соединениям данного класса эффективно

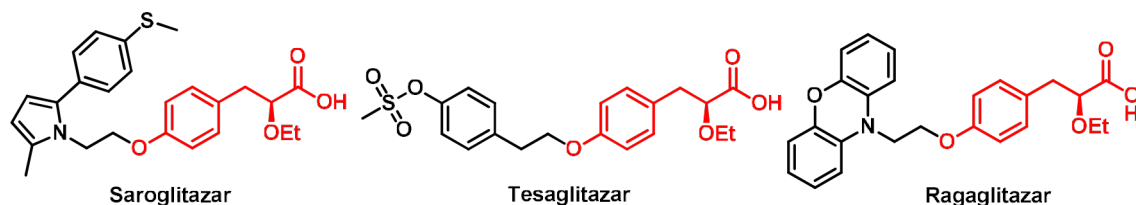
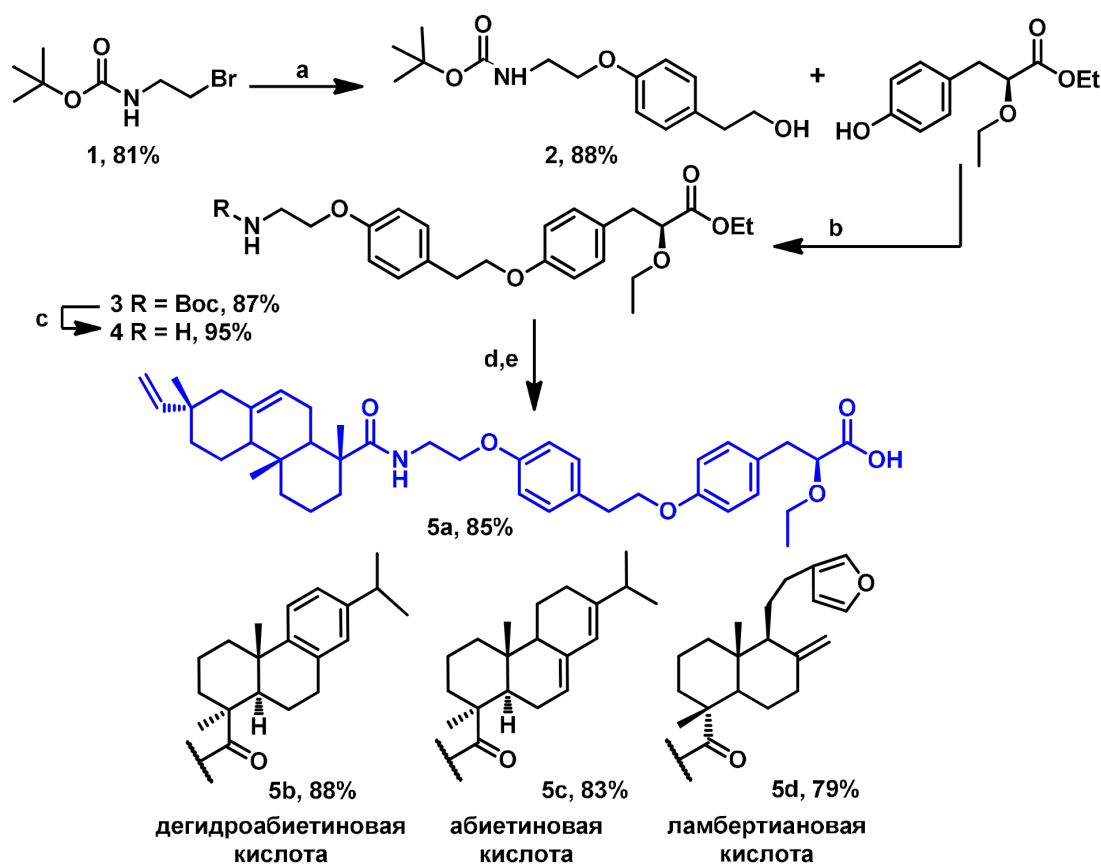


Схема 1.



a) tyrosol, K_2CO_3 , DMF, 40°C, 120h; b) PPh_3 , DIAD, THF; c) CF_3COOH , CH_2Cl_2 , then $NaHCO_3$; d) $RCOOH$, HBTU, DIPEA, DMF, 8h; e) $LiOH$, $H_2O/MeOH/THF$, 4h, then HCl.

Схема 2.

регулировать не только углеводный, но и липидный обмен.

Некоторые из двойных агонистов PPAR продемонстрировали многообещающие результаты в доклинических испытаниях. Все они содержат один и тот же фрагмент «головной части молекулы», но разные «хвостовые части». Однако, на сегодняшний день только один из них, сароглитазар, был одобрен для клинического применения в Индии [1]. Все остальные – рагаглитазар, тезаглитазар и другие – не получили одобрения регулирующих органов, в основном из-за неблагоприятных побочных эффектов, которые включают гепатотоксичность, кардиотоксичность и желудочно-кишечную токсичность [2, 3].

Список литературы

1. Agrawal R. // *The First Approved Agent in the Glitazar's Class: Saroglitazar. Current Drug Targets*, 2014. – 15. – 151–155.
2. Balakumar P., Mahadevan N. and Sambathkumar R. // *A Contemporary Overview of PPAR- α/γ Dual Agonists for the Management of Diabetic Dyslipidemia. Current Molecular Pharmacology*, 2019. – 12 (3). – 195–201.
3. Xi Y.; Zhang Y.; Zhu S.; Luo Y.; Xu P.; Huang Z. // *PPAR-Mediated Toxicology and Applied Pharmacology. Cells*, 2020. – 9 (2). – 352.

ОЦЕНКА IN VITRO НОВЫХ ТАРГЕТНЫХ ТЕРАПЕТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ affibody, НАЦЕЛЕННЫХ НА РЕЦЕПТОР HER-2

В. В. Боденко

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор М. В. Белоусов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Сибирский государственный медицинский университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации
634050, г. Томск, Московский тракт, 2, bodenkovitalina@gmail.com

Препараты, рассматриваемые в данном исследовании нацелены на HER2 – рецептор эпидермального фактора роста, тип 2. В здоровой клетке HER2 участвует в регуляции роста и размножения клеток, гиперэкспрессируется при раке груди, раке яичников и желудка и является высокоспецифичной мишенью как для таргетных диагностических, так и таргетных терапевтических препаратов [1].

Рассматриваемые в данном исследовании, молекулы аффибоди, нацеленные на HER2, ZHER2: 2891, были конъюгированы с цитотоксическим агентом, производным майтанзина MC-DM1. Для увеличения периода полувыведения конъюгатов использовались полипепти-

В данной работе были синтезированы производные (S)-2-Этокси-3-фенилпропановой кислоты, содержащие фрагменты изопимаровой, абиетиновой, дегидроабиетиновой и ламбертиановой кислот.

Изучение фармакологической активности полученных производных дитерпеновых кислот у мышей с ожирением и сахарным диабетом 2 типа (C57Bl/6^{dy}) выявило одно соединение (производное изопимаровой кислоты **5a**), способное снижать уровень триглицеридов в печени и жировой ткани мышей за счет усиления катаболизма и проявляющее гипогликемическое действие, связанное с сенсibilизацией тканей мышей к инсулину. Также было показано, что оно не оказывает токсического воздействия на печень.

ды. Для варианта (HE)₃-Z_{HER2}-Cys/DM1-PAS300 – неструктурированный гидрофильный биоразлагаемый белковый полимер PAS300 [2]. Для варианта (HE)₃-Z_{HER2}-ABD-Cys/DM1 – альбумин-связывающий домен – ABD [3]. Также в конструкции препаратов были включены линкеры, состоящие из глютаминовых кислот для минимизации поглощения в печени [1, 3].

Для проведения исследования *in vitro* оба терапевтических варианта с цитотоксическими агентами предварительно были мечены ^{99m}Tc. Для теста интернализации HER-2 экспрессирующие клетки SKOV3 и BT474 высевали в чашки петри за сутки до эксперимента, по три чашки на каждую часовую точку. Среду удаляли с по-

следующим добавлением ^{99m}Tc -меченых конъюгатов в культуральную среду (2 нМ). Клетки инкубировали при 37 °С. Далее в часовые точки (1, 2, 4, 6 и 24 ч) собирали среду, промывали охлажденным льдом PBS (1 мл). Добавляли к клеткам на льду 0,2 М глициновый буфер для сбора активности, связанной с клеточной мембраной. Далее к клеткам добавляли 1 М раствор NaOH (1 мл) на 30 мин при 37 °С. Клеточный слой, содержащий интернализированную активность, собирали скребком, чашки промывали тем же буфером (1 мл), который далее собирали. Активность собранной среды, связанную с мембраной активность и интернализированную активность измеряли с использованием автоматического гамма-спектрометра.

Список литературы

1. Liu Y, Güler R, Liao Y, et al // *Biologic Evaluation of a Heterodimeric HER2-Albumin Targeted Affibody Molecule Produced by Chemo-Enzymatic Peptide Synthesis. Pharmaceutics*, 2022. – 14 (11). – P. 2519.
2. Schellenberger V., Wang C. W., Geething N. C., et al // *A recombinant polypeptide extends the in vivo half-life of peptides and proteins in a tun-*

Результат проведенного теста интернализации *in vitro* показал, что ассоциированная с клеткой активность и интернализированная активность увеличивались со временем для двух вариантов. Интернализированная активность через 24 часа для вариантов $(\text{HE})_3\text{-Z}_{\text{HER2}}\text{-Cys/DM1-PAS300}$ и $(\text{HE})_3\text{-Z}_{\text{HER2}}\text{-ABD-Cys/DM1}$ составляла 31 % и 35 % от общей клеточно-ассоциированной активности в клетках SKOV3 и 28 % и 27 % в клетках BT474 соответственно. Тест интернализации показал, что радиокатаболиты не диффундируют через клеточные мембраны и остаются внутри клеток после HER2-опосредованного эндоцитоза и деградации белка в лизосомах.

able manner. Nat Biotechnol, 2009. – 27 (12). – P. 1186–1190.

3. Xu T, Zhang J, Oroujeni M, et al. // *Effect of Inter-Domain Linker Composition on Biodistribution of ABD-Fused Affibody-Drug Conjugates Targeting HER2. Pharmaceutics*, 2022. – 14 (3). – P. 522.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛИСТЬЯХ И ВЕТКАХ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

А. С. Бондаренко, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н, доцент А. П.Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, asb81@tpu.ru

Все части облепихи – ягоды, корни, листья, стебли и ветви – содержат различные виды фенольных соединений, включая флавоноиды, фенольные кислоты и гидролизующие дубильные вещества [1], отвечающие за многие биологические свойства растения [2]. Известно, что гидролизующие дубильные вещества относятся к классу соединений, широко изучаемых в качестве потенциальных противовирусных и противомикробных препаратов [3].

Целью работы является количественное определение содержания дубильных веществ в водных и сухих экстрактах.

В качестве объектов исследования были взяты высушенные листья и ветки облепихи крушиновидной (влажность менее 3 %), произрастающей на территории Алтайского края.

Количественное определение дубильных веществ проводили в водных жидких и сухих экстрактах. Технологические режимы экстрагирования жидких экстрактов и лиофильной сушки для сухих экстрактов указаны в таблице 1–2. В качестве экстрагента использовалась вода.

Определение дубильных веществ в исследуемом растительном сырье проводилось титриметрическим методом согласно ОФС.1.5.3.0008.15 [4]. К жидкому или разведенному сухому экстракту в бидистиллированной воде добавляли раствор индигосульфокислоты и далее титровали полученную смесь при постоянном перемешивании раствором перманганата калия до золотисто-желтого окрашивания. Количественное содержание дубильных веществ в жидких и сухих экстрактах рассчитывали в пересчете на

Таблица 1. Содержание суммы дубильных веществ в жидких экстрактах в пересчете на танин в абсолютно сухом сырье

Объект исследования	Условия экстрагирования и сушки	Содержание дубильных веществ, %
Листья	40 мин, T _{комн}	1,8±0,6
	2 ч, T = 60 °C	4,0±0,6
Ветки	40 мин, T _{комн}	4,5±0,6
	2 ч, T = 60 °C	7,9±1,2

Таблица 2. Содержание суммы дубильных веществ в сухих экстрактах в пересчете на танин в абсолютно сухом сырье

Объект исследования	Условия экстрагирования и сушки	Содержание дубильных веществ, %
Листья	40 мин, T _{комн} , сушка 4 ч 15 мин	5,8±1,1
	2 ч, T = 60 °C, сушка 4 ч 15 мин	10,4±1,0
Ветки	40 мин, T _{комн} , сушка 4 ч 15 мин	16,8±1,2
	2 ч, T = 60 °C, сушка 4 ч 15 мин	25,6±1,0

танин, полученные результаты представлены в таблице 1 и 2 соответственно.

После сушки жидких экстрактов содержание в них дубильных веществ сохраняется и увеличивается.

Полученные результаты по содержанию дубильных веществ согласуются с литературными данными.

Таким образом, наличие дубильных веществ в водных жидких и сухих экстрактах листьев и веток облепихи крушиновидной указывает на то, что данное растительное сырье можно использовать в качестве источника ценных БАВ.

Список литературы

1. Gătlan A-M, Gutt G. Sea Buckthorn in Plant Based Diets. An Analytical Approach of Sea Buckthorn Fruits Composition: Nutritional Value, Applications, and Health Benefits. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021. – V. 18. – P. 8986.
2. Chen C., Xu X., Chen Y., et al. Identification, quantification and antioxidant activity of acylated flavonol glycosides from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis*) // *Food Chemistry*, 2013. – V. 141. – P. 1573–1579.
3. Buzzini P., Arapitsas P., Goretti M., Branda E., et al. Antimicrobial and antiviral activity of hydrolysable tannins // *Mini Rev Med Chem.*, 2008. – V. 8. – P. 1179–1187.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации ОФС.1.5.3.0008.15 Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах.

НАНОСЕНСОР ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

С. К. Брагина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

Сахарный диабет – распространенное эндокринное заболевание, характеризующееся патологическим повышением уровня глюкозы в крови человека. По данным Международной федерации диабета более 436 миллионов человек в мире страдают данным заболеванием, а к 2045 году это количество может увеличиться вдвое [1]. Частый мониторинг и контроль уровня глюкозы необходим для лечения диабета и связанных с ним осложнений. В связи с этим большую актуальность приобретает исследование различных подходов определения глюкозы в биологических жидкостях, среди них колориметрические сенсоры вызывают особый интерес за счет своей простоты, высокой чувствительности и селективности. Они позволяют получить визуально наблюдаемый аналитический сигнал, измерение которого можно проводить как спектрофотометрически, так и с использованием смартфона.

Наночастицы благородных металлов, в частности серебра (НЧ Ag), обладают сильным эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), благодаря которому в видимой области спектра можно наблюдать интенсивную полосу поглощения. Параллельно с этим для обнару-

жения глюкозы посредством ферментативного механизма окисления с выделением пероксида водорода широко используется глюкозооксидаза (ГОД). Сочетание оптических свойств НЧ Ag и каталитических свойств ГОД позволяет разрабатывать селективные биосенсоры, действие которых основано на окислении глюкозы в присутствии кислорода воздуха под действием фермента с выделением H_2O_2 и последующем окислении пероксидом НЧ Ag с уменьшением интенсивности полосы ППР-поглощения. [2]

В данной работе представлен колориметрический наносенсор, состоящий из полиметакрилатной матрицы (ПММ) с иммобилизованными НЧ Ag, позволяющий определять глюкозу в биологических жидкостях.

ПММ представляют собой прозрачные пластинки (4×4 мм) на основе метакриловых мономеров. Наночастицы серебра в ПММ (ПММ-Ag⁰) получали путем термического восстановления ионов серебра. Иммобилизацию Ag⁺ в ПММ проводили из водного раствора AgNO₃ ($C = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), погружая пластины в раствор и перемешивая в ротаторе в течение 2–4 минут. Далее пластины вынимали из раствора, просушивали между листами фильтровальной бума-

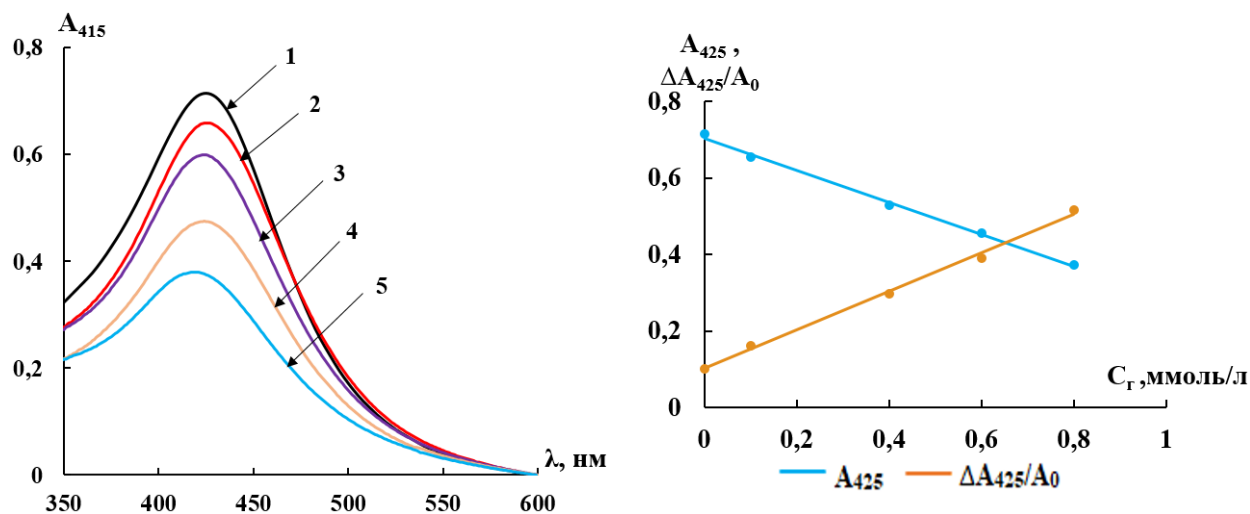


Рис. 1. Спектры поглощения ПММ-Ag⁰ после контакта с раствором глюкозы ((1) $C = 0$ ммоль/л, (2) $C = 0,1$ ммоль/л, (3) $C = 0,4$ ммоль/л, (4) $C = 0,6$ ммоль/л, (5) $C = 0,8$ ммоль/л) и градуировочные зависимости A_{425} и $\Delta A_{425}/A_0$ от концентрации глюкозы

ги и помещали в сушильный шкаф на 3–5 мин при температуре 140 °С. Таким образом, после иммобилизации пластины ПММ приобретали желто-коричневую окраску и имели полосу поглощения ППП с максимумом на длине волны 415 нм.

На рисунке представлены спектры поглощения ПММ-Ag⁰, полученные после контакта с растворами глюкозы (C = 0,1–0,8 ммоль/л) и градуировочные зависимости, построенные по уменьшению интенсивности полосы поглощения и отношению изменения оптической плот-

ности к первоначальному сигналу. Исходя из спектров поглощения видно, что с увеличением концентрации глюкозы падает интенсивность окраски пластинок, вследствие уменьшения полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса.

Исследование возможности определения глюкозы с помощью наносенсора ПММ-Ag⁰ проводили на образцах человеческой слюны и мочи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00590.

Список литературы

1. Дедов И. И., Шестакова М. В., Викулова О. К., Железнякова А. В., Исаков М. А. // *Сахарный диабет*, 2021. – Т. 24. – № 3. – С. 204–221.
2. Boselli L., Pomili T., Donati P., Pompa P. P. // *Materials*, 2021. – Vol. 14. – P. 1978.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА

Н. А. Браун

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. Б. Слепченко

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru.

Целью современной фармацевтической промышленности является удовлетворение имеющейся потребности населения в медикаментах с использованием современных знаний и технологий. Целью данной работы является изучение базы данных FDA и применение полученных рекомендаций при проведении теста сравнительной кинетики растворения (ТСКР) на примере лекарственного препарата (ЛП) Валсартан. ТСКР является скрининговым методом определения биоэквивалентности ЛП, позволяющим доказать соответствие воспроизведённого препарата оригинальному по динамике высвобождения действующего вещества. «ТСКР in vitro» – испытание, которое проводится путем

сравнения профилей растворения исследуемого ЛП и референтного ЛП, как правило, в 3 средах – буферных растворах с pH 1,2; 4,5 и 6,8 [1], соответствующих по pH основным отделам ЖКТ.

При подборе условий методики ТСКР для воспроизведенных ЛП может быть использована база данных FDA по тесту «Растворение» [2].

Разработка методик ТСКР базируется на биофармацевтической классификации лекарственных средств (БКС) (таблица 1).

Рассмотрим в качестве примера разработку методики ТСКР для ЛП Валсартан, таблетки, покрытые пленочной оболочкой. Прежде всего стоит определить класс БКС АФС. На основании руководства FDA [2], биофармацев-

Таблица 1. Классы БКС

Показатель	Класс БКС			
	I	II	III	IV
Растворимость	Высокая	Низкая	Высокая	Низкая
Кишечная проницаемость	Высокая	Высокая	Низкая	Низкая

тическая растворимость АФС нечто иное как соотношение максимальной дозы ЛС, которая была зарегистрирована к медицинскому применению, к равновесной растворимости АФС при определенном значении рН. Согласно ГРЛС [3], максимальная дозировка, зарегистрированная в Российской Федерации, составляет 160 мг. Определение равновесной растворимости для данной АФС производилось экспериментально в средах с рН 1,2, 4,5, 6,8, соответствующих основным зонам ЖКТ, при добавлении 250 мл буферного раствора с определенным значением рН. По результатам испытаний, можно судить о низкой растворимости данного ЛП.

Согласно инструкции по применению оригинального ЛП, биодоступность препарата составляет 23 %, что свидетельствует о низкой кишечной проницаемости. На основании этих двух факторов можно сделать вывод о принадлежности АФС к IV классу по БКС.

Методика определения сравнительной кинетики растворения, согласно рекомендациям FDA, основана на методике теста «Растворение» Фармакопеи США.

Для сопоставления профилей растворения, исследуемого и референтного ЛП были произведены измерения содержания количества перешедшей в раствор АФС в четырех точках (15, 30, 120, 210 мин).

Сопоставимость профилей растворения в средах с рН 1,2, 4,5 была доказана расчетом фактора сходимости, который составил $f_2 > 50$. Сопоставимость в среде с рН 6,8 доказана без математической оценки, поскольку более 85 % АФС перешло в раствор из референтного и воспроизведенного ЛП менее чем через 15 минут. Кинетика растворения исследуемого препарата сопоставима с кинетикой растворения оригинального ЛП.

Исходя из проведенного анализа, можно судить о применимости рекомендованной методики к условиям определения сравнительной кинетики растворения. Использование базы данных FDA имеет место при разработке методик ТСКР. Однако количество сред, временные интервалы проведения испытания должны также базироваться на исследовании данных о фармакокинетике и фармакодинамике оригинального лекарственного препарата.

Список литературы

1. Решение 85 Евразийской экономической комиссии: о правилах проведения исследований биоэквивалентности лекарственных препаратов в рамках Евразийского экономического союза: дата введения 2016-10-03. – URL: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01411942/cncd_21112016_85 (дата обращения 24.10.2022). – Текст: электронный.
2. База данных FDA по методикам теста «Растворение» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/dissolution> (дата обращения 20.12.2022). – Текст: электронный.
3. Государственный реестр лекарственных средств [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://grls.rosminzdrav.ru/Default.aspx> (дата обращения 20.12.2022). – Текст: электронный.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕВОГО МАТЕРИАЛА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СОДЕРЖАЩЕГО ГРАМИЦИДИН С

И. С. Ватлин^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., директор ИШХБМТ М. Е. Трусова

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Watlin.i@mail.ru

²АО «Производственная фармацевтическая компания Обновление» 630096, Россия, г. Новосибирск, ул. Станционная 80

Бактериальное заболевание кожи с основным симптомом нагноение, возбудителем которого являются *Staphylococcus spp.*, *Streptococcus*

spp., является пиодермия. Лечение кожного нагноения для пациентов с хроническими заболеваниями является одной из важнейших задач.

Таблица 1. Результаты анализа: образцов, плацебо, контроля

Наименование теста	Плацебо гидрогеля	Контроль (препарат, приготовленный по ИМП)	Образцы материала
Морфология	Пластины светло-желтого цвета	Раствор светло-желтого цвета	Пластины светло-желтого цвета
Степень набухания	110–150 %	–	110–150 %
Антимикробная активность	Отсутствует	Полное подавление	Полное подавление

Для ускорения процесса репарации могут быть использованы раневые повязки. Гидрогелевые повязки, которые можно применять для экссудующих и сухих некротических ран, являются усовершенствованным материалом, позволяющим ускорять репарацию, а также защитить поврежденный участок от контакта с внешней средой, ускорить и облегчить лечение [1].

Для лечения пиодермии на территории РФ зарегистрирован лекарственный препарат Грамицидин С, концентрат для приготовления раствора [2]. В качестве альтернативной формы для местного применения могут выступать гидрогелевые материалы.

Цель работы – получение материала на основе альгината натрия в лекарственной форме для наружного применения с действующим веществом Грамицидин С и исследование его для применения.

Для формирования формы использовались вспомогательные вещества: соль альгината натрия EP (Sigma Aldrich, США), кальция хлорид (PanReac, Испания), полиэтиленгликоль USP (Clariant Produkte GmbH, Германия) и вода очищенная (ГФ РФ XIV, ФС.2.2.0020.18). В качестве действующего вещества использовался грамицидин С дигидрохлорид (ТУ 9348-023-

47509455-2012, АО «ПФК Обновление», Россия).

Получение гидрогеля осуществляли в следующем порядке: в дисперсию грамицидина С вносили суспензию альгината натрия при перемешивании в течение 30 минут. К полученной смеси для инициирования полимеризации добавляли кальция хлорид. Полученную смесь дозировано по массе перемещали на чашку Петри. Морфология образцов была исследована с использованием оптического микроскопа (Phenix XSP-36, Россия). Гравиметрическим методом на аналитических весах CAUX-320 (CAS Corporation, Япония) проводили определение степени набухания образцов. Оценка антимикробной активности по отношению к штамму *Staphylococcus* проводилась по методу дисков при разведении 1:100 от стандарта мутности [3]. Каждый опыт повторяли три раза для статистического подтверждения воспроизводимости.

В рамках проделанной работы был установлен состав и подобрана технология изготовления гидрогелевого материала, содержащего грамицидин С. Охарактеризована его морфология и способность к набуханию. Оценена антибактериальная активность. Результат позволяет проводить дальнейшие исследования материала для местного и наружного применения.

Список литературы

1. Gupta A., Kowalczyk M., Heaselgrave W., Britland S. T., Martin C., Radecka I. // *European Polymer Journal*, 2019. – V. 111. – P. 134–151.
2. Государственный реестр лекарственных средств. Грамицидин С. Доступно по ссылке: <https://grls.rosminzdrav.ru/grls.aspx?s=%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%B4%D0%B8%D0%BD&m=mnn>. Ссылка активна на 12.02.2023.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации. 14-е изд. ОФС.1.2.4.0002.15 Микробиологическая чистота [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://docs.ruscml.ru/feml/pharma/v14/vol1/1137>. Дата обращения – 12.12.2022.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННЫХ СКАФФОЛДОВ, ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, НА ФЕНОТИП ФИБРОБЛАСТОВ И МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА

М. Ю. Ведяшкина, Е. В. Сухина

Научный руководитель – к.биол.н., заведующий центром биологических исследований и биоинженерии центральной научно-исследовательской лаборатории А. Г. Першина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30*

*Центральная научно-исследовательская лаборатория
Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18*

Электроформованные скаффолды (матриксы), функционализированные магнитными наночастицами (ММЧ) представляют большой интерес для решения актуальных задач регенеративной медицины. Это связано со способностью ММЧ генерировать сигнал при наложении внешнего магнитного поля, который в свою очередь может оказывать влияние на рост, пролиферацию и дифференцировку клеток, растущих на их поверхности.

В работе исследовали образцы ММЧ, полученные на основе полилактида (PLLA_M14) и на основе сополимера винилиденфторид и трифторэтилена (PVDF_M14), в качестве образцов сравнения использовали скаффолды без добавления наночастиц. В работе использовали нормальные фибробласты человека линии ФЭЧ-16 (Вектор, Новосибирск) и мезенхимальные стволовые клетки (МСК), полученные из образцов костного мозга человека.

Исследование способности клеток к адгезии на ММЧ проводили методом флуоресцентной микроскопии (Leica DMI8, Германия), клетки окрашивали с использованием Phalloidin-Atto 488 и DAPI. Жизнеспособность клеток на ММЧ оценивали методом Alamar Blue. Для исследования влияния магнитного поля, на клетки ФЭЧ-16 и МСК, после их адгезии на ММЧ, воздействовали переменным (150 мТ, 10 Гц) или постоянным магнитным полем (300 мТ). Выделение РНК проводили с использованием Trizol. Библиотеки для массового параллельного секвенирования готовили при помощи набора QIAseq® Stranded RNA Library Kit (Qiagen, Германия) и набора уникальных двусторонних индексов (QIAseq UDI Y-Adapter Plate) по стандартному протоколу. NGS секвенирование выполняли на платформе Genolab M (Genomind Biosciences, Китай).

Результаты анализа полнотранскриптомного профиля образцов показали, что воздействие постоянного магнитного поля на МСК, после их адгезии на PLLA_M14, приводило к изменению экспрессии 915 генов. Анализ обогащения по функциональной принадлежности и метаболическим путям (GSEA) показал активацию путей трансмембранного транспорта, аэробного дыхания, окислительного фосфорилирования, транспорта электронов в дыхательной цепи и подавление экспрессии генов, участвующих в сборке центриолей в клетке. Данный паттерн изменений метаболизма характерен для дифференцировки клетки [1].

Под воздействием постоянного магнитного поля на МСК человека на PVDF_M14, по сравнению с клетками, культивируемыми на PVDF_M14 без наложения поля, значительно изменялась экспрессия 2664 генов. Наблюдали активацию путей регуляции внутриклеточного транспорта и внутриклеточной сигнализации, регуляции процессов липидного метаболизма и регуляции полимеризации актиновых филаментов; тогда как экспрессия генов, связанных с детектированием клеткой химических стимулов, была понижена. Активация полимеризации активированных филаментов характерна для остеогенной дифференцировки клеток [2].

Установлено, что ММЧ не оказывали негативных эффектов на жизнеспособность нормальных фибробластов человека и мезенхимальных стволовых клеток человека.

Таким образом, культивирование клеток на ММЧ позволяет влиять на фенотип клеток и их метаболизм при наложении внешнего магнитного поля, в частности способствовать их дифференцировке. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию схемы воздействия

магнитным полем (продолжительность, периодичность) для управления пролиферацией кле-

ток и процессом их дифференцировки с целью оптимизации процесса регенерации.

Список литературы

1. Tyurin-Kuzmin P. A., Molchanov A. Yu., Chechekhin V. I., Ivanova A. M., Kulebyakin K. Yu. // *Biochemistry (Moscow)*, 2020. – V. 85. – P. 264–278.
2. Khan A. U., Qu R., Fan T., Ouyang J., Dai J. // *Stem Cell Res Ther*, 2020. – V. 11. – P. 283.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА *Saussurea salicifolia* L.

Е. И. Гулина¹, А. В. Зыкова¹, В. Э. Мамедова^{1,2}

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор, заведующий кафедрой фармацевтического анализа М. В. Белоусов

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 7

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Введение. Молекулы полисахаридов являются сложными гетерогенными соединениями, для характеристики структуры которых применяется комплекс различных физико-химических методов. Строение полисахаридов, в свою очередь, может влиять на проявляемую ими биологическую активность. По данным литературы именно третичная структура вносит главный вклад в формирование биологического эффекта полисахаридов (противоопухолевого, иммуностроительного, антиоксидантного) [1]. Установлено, что полисахаридные комплексы (ПСК) *Saussurea salicifolia* L., выделенные при pH = 2 и температуре 60 °C обладают эндотоксин-независимой иммуностроительной активностью [2].

Цель исследования. Изучение пространственной структуры полисахаридного комплекса *Saussurea salicifolia* L. с помощью метода спектрофотометрии по реакции с конго красным и сканирующей электронной микроскопии.

Материалы и методы. Объект исследования – полисахаридные комплексы выделяли из надземной части *Saussurea salicifolia* L. экстракцией при нагревании до 60 °C, экстрагент – вода очищенная, подкисленная хлористоводородной кислотой до pH = 2, соотношение сырья:экстрагента – 1:50 в течение 3 часов. Полученные экстракты концентрировали под вакуумом, ПСК осаждали спиртом этиловым 96 % (1:4), диализировали и лиофильно высушивали.

Конго красный метод. 1 мл полисахаридного комплекса (1 мг/мл) смешивали с 1 мл конго красного (КК) (80 мкмоль/л) и прибавляли NaOH (2 моль/л) до достижения концентрации от 0,05 до 0,45 моль/л. Записывали спектры поглощения полученных растворов в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм (СФ-2000, Россия), раствор сравнения – вода очищенная. Строили графическую зависимость максимума поглощения ПСК+КК от концентрации NaOH.

Сканирующая электронная микроскопия. Ультроструктуру образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N («Hitachi», Япония) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 5 кВ. Образец ПСК наносили на углеродную ленту и напыляли проводящее покрытие (Au–Pt).

Результаты. Сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область при прибавлении раствора NaOH не наблюдается, что может свидетельствовать об отсутствии третичной структуры [1].

Поверхность ПСК представляет собой агрегаты и хлопья с неровной шероховатой поверхностью, при максимальном увеличении видны агломераты, состоящие из нескольких субъединиц.

Выводы. Исследуемый образец ПСК *Saussurea salicifolia* L. не обладает третичной структурой по результатам спектрофотометрического метода с конго красным, однако струк-

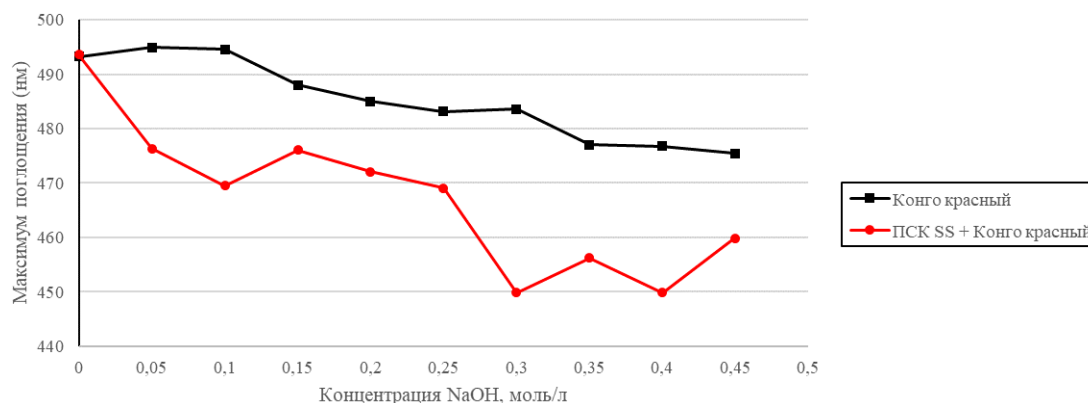


Рис. 1. Зависимость максимума поглощения от концентрации NaOH

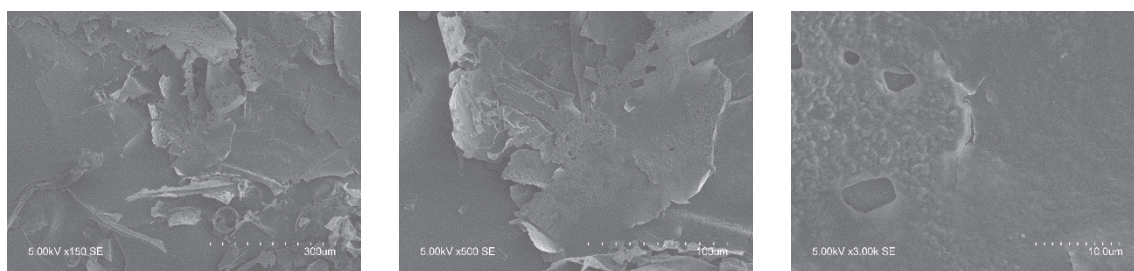


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия ПСК SS

тура ПСК на микрофотографиях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о наличии высокой моле-

кулярной массы или степени ветвления, которые могут обуславливать проявляемую биологическую активность.

Список литературы

1. Guo, X., Kang, J., Xu, Z., Guo, Q., Zhang, L., Ning, H., & Cui, S. W. Triple-helix polysaccharides: Formation mechanisms and analytical methods // *Carbohydrate polymers*, 2021. — Vol. 262. — DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117962.
2. Лигачёва А. А., Гулина Е. И., Шабанова Ю. В., Трофимова Е. С., Кривошеков С. В., Гуркин Н. В., Шерстобоев Е. Ю., Данилец М. Г., Белоусов М. В. // *Разработка лекарственных средств – традиции и перспективы*, 2021. — С. 222–224.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ В ВОРОХЕ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

А. А. Гуренкова, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aag122@tpu.ru

С давних времен ягоды, листья, ветки и кора облепихи крушиновидной использовались в лечебных целях [1]. В настоящее время переработке подвергается в основном плодовая часть, а ветки и листья (ворох) сжигаются или выбрасываются, как мусор. Авторами [2] показано, что кора и побеги растения богаты ценными биологически активными веществами, например, фла-

воноидами. Флавоноиды обладают различными фармакологическими эффектами, такими как противовоспалительный, кровоостанавливающий, мочегонный, сердечно-сосудистый.

Целью работы является определение отдельных флавоноидов в экстрактах вороха облепихи крушиновидной методом ВЭЖХ.

Таблица 1. Содержание флавоноидов в экстрактах вороха облепихи крушиновидной

№	Сырье	Время экстракции	Содержание, %		
			Рутин	Дигидро-кверцетин	Кверцетин
1	Ветки	40 мин	0,13+0,01	0,43+0,06	–
2		2 ч	0,15+0,02	–	0,60+0,01
3	Листья	40 мин	0,17+0,02	–	0,40+0,01
4		2 ч	0,37+0,04	–	1,13+0,03

Для работы использовался ворох облепихи крушиновидной, собранный осенью 2021 года в Алтайском крае. Растительное сырье подвергалось 3-х кратной экстракции при комнатной температуре в течение 40 мин и при 60 °С в течение 2 ч. В качестве экстрагента использовали воду.

Для идентификации флавоноидов использовали хроматограф Agilent 1260 Infinity LC с колонкой Agilent Zorbax Eclipse Plus C18. В качестве подвижной фазы выступала смесь CH_3CN и 0,04 М водного KH_2PO_4 в соотношении 5:95. Элюирование проводилось в градиентном режиме (0–5 %, 0–4'; 5–20 %, 4–11'; 20–40 %, 11–22') при 25 °С со скоростью потока 0,1 см³/мин. УФ-детектирование флавоноидов проводилось при длинах волн: рутина при $\lambda = 360$ нм, кверцетина – 290 нм, дигидрокверцетина – 254 нм [3].

Для количественного определения рутина, кверцетина и дигидрокверцетина в экстрактах

готовилась серия стандартных растворов следующих концентраций, мг/см³: 0,1; 0,05; 0,025; 0,013; 0,003 и проводилось их хроматографирование. По полученным данным строились градуировочные зависимости. Результаты определения содержания отдельных флавоноидов в экстрактах методом ВЭЖХ представлены в таблице 1 в пересчете на 1 г сухого вещества.

Установлено, что в ворохе облепихи крушиновидной присутствуют рутин, кверцетин и дигидрокверцетин. Показано, что на выход БАВ влияет анатомия сырья и режим экстрагирования. Наибольшее количество флавоноидов обнаружено в ворохе облепихи при 2 ч экстракции при 60 °С. Следовательно, можно говорить о том, что листья и ветки могут быть источником биологически-активных соединений.

Список литературы

1. Suryakumar G., Gupta A. // *Journal of ethnopharmacology*, 2011. – V. 138. – № 2. – P. 268–278.
2. Азарова О. В. Дисс. Кора и побеги облепихи крушиновидной – новый сырьевой источник биологически активных веществ канд. биол. наук. – Барнаул: АГМУ, 1998. – 145 с.
3. Верниковская Н. А. Дисс. Хроматографическое определение фенольных соединений флавоноидов в лекарственных растениях канд. хим. наук. – Краснодар: КубГУ, 2011. – 187 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛОВ НА ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ IN VITRO

Е. В. Деревянкина, Е. С. Ковальская, Е. В. Степанова, Е. В. Плотников
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evd25@tpu.ru

Эффективность лечения опухоли, находящейся в гипоксии значительно снижается, что является критическим недостатком фотодина-

мической терапии (ФТД) [1]. Одним из путей решения данной проблемы является поиск не зависящих от кислорода препаратов для ФТД. В

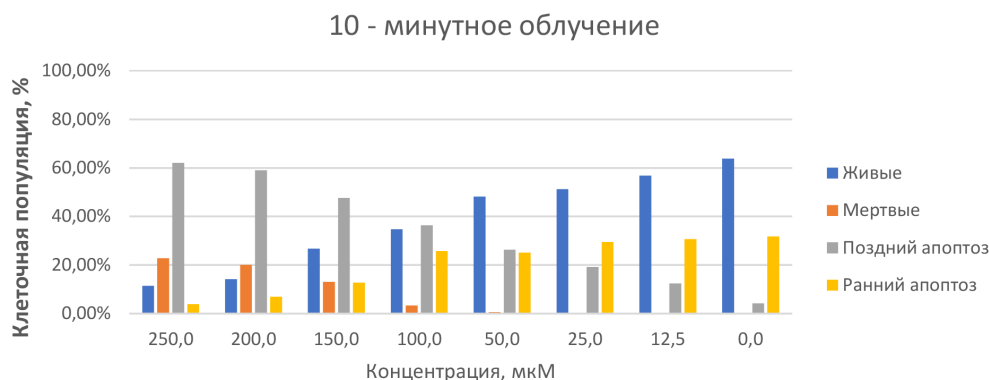


Рис. 1. Жизнеспособность клеток в результате облучения светом 395 нм в присутствии AlkVZ 2

этом контексте перспективными соединениями являются производные алкилвердазилов, генерирующих цитотоксические радикалы в условиях гипоксии [2].

Целью данной работы является изучение фотосенсибилизирующей активности AlkVZ 2 (1-(1-(4-nitrophenyl)ethyl)-2,4-diphenyl-6-(4-(1-(2-(((2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one) на опухолевой культуре клеток лимфобластной лейкемии (Jurkat).

Клеточную линию Jurkat культивировали с использованием полной среды RPMI-1640 без фенольного красного. Для эксперимента была приготовлена среда с концентрациями активного соединения AlkVZ 2 в диапазоне 250 мкМ – 12,5 мкМ. Клетки Jurkat высевали в предварительно заполненные 96-луночные планшеты в концентрации 30 тыс. в лунку (100 мкл). Клетки помещали в CO₂-инкубатор при 37 °C в атмосфере CO₂ (5 %). Через 2 часа планшет облучали светодиодной матрицей с длиной волны 395 нм 10 минут соответственно. Клетки инкубировали

в течение 24 часов при тех же условиях. Оценку жизнеспособности проводили при помощи метода проточной цитометрии.

Результаты оценки влияния облучения на жизнеспособность клеток *in vitro* представлены на рисунке 1.

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что исследуемое вещество обладает выраженным фотосенсибилизирующим действием. При сочетанном облучении светом в 395 нм происходит снижение жизнеспособности клеток с дозозависимым эффектом при увеличении концентрации изучаемого вещества.

Основным механизмом гибели клеток является индукция апоптоза. Установлено, что при максимальной концентрации активного вещества 250 мкМ большинство клеток находятся на стадии позднего апоптоза (62 %), также присутствуют первично некротические клетки (22,72 %) и клетки, находящиеся в состоянии раннего апоптоза (3,86 %). Количество жизнеспособных клеток снижается шестикратно в присутствии препарата.

Список литературы

1. Sun B., Bte Rahmat J. N., Zhang Y. *Advanced techniques for performing photodynamic therapy in deep-seated tissues. Biomaterials*, 2022 Dec; 291:121875.
2. Votkina D. E., Plotnikov E. V., Petunin P. V., Berdinskaya E. S., Tretyakova M. S., Audran G., Marque S. R. A., Postnikov P. S. *Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death. Mol Pharm.*, 2022 Jan 3; 19(1):354-357.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФОТОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОПУХОЛЕВЫХ КУЛЬТУРАХ *IN VITRO*

А. Г. Дрозд, М. С. Третьякова, Е. В. Плотников

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, agd7@tpu.ru

Радиотерапия наряду с химиотерапией и хирургическим вмешательством активно используется при лечении онкологических заболеваний [1]. В исследованиях показано, что фотонное и нейтронное ионизирующие излучения оказывают губительное воздействие на опухолевые клетки, повреждая их ДНК [2].

Целью данной работы являлось изучение и сравнение биологического действия фотонного и нейтронного ионизирующего излучения на опухолевых культурах НСТ-116 (колоректальный рак) и РС-3 (рак предстательной железы).

Клеточные линии НСТ-116 и РС-3 выращивали на среде RPMI-1640 с добавлением антибиотиков, глутамина и эмбриональной бычьей сыворотки. Линии инкубировали при 37 °С в

атмосфере CO₂ (5 %). Клетки засеивали в 96-луночные планшеты по 1500 клеток в лунку. После 24 часов инкубации клетки облучали. Гамма-облучение проводили на терапевтической установке с источником излучения кобальт-60. Доза для нейтронного и гамма-облучения составляла 0,5–6 Гр. В качестве положительного контроля использовали необлученные клетки в среде RPMI-1640. После облучения клетки инкубировали в течение 72 часов. Оценку метаболической активности проводили с помощью МТТ-теста.

Результаты оценки влияния фотонного и нейтронного облучения на жизнеспособность клеток *in vitro* представлены на рисунке 1.

Полученные результаты показывают значимое снижение жизнеспособности клеток с

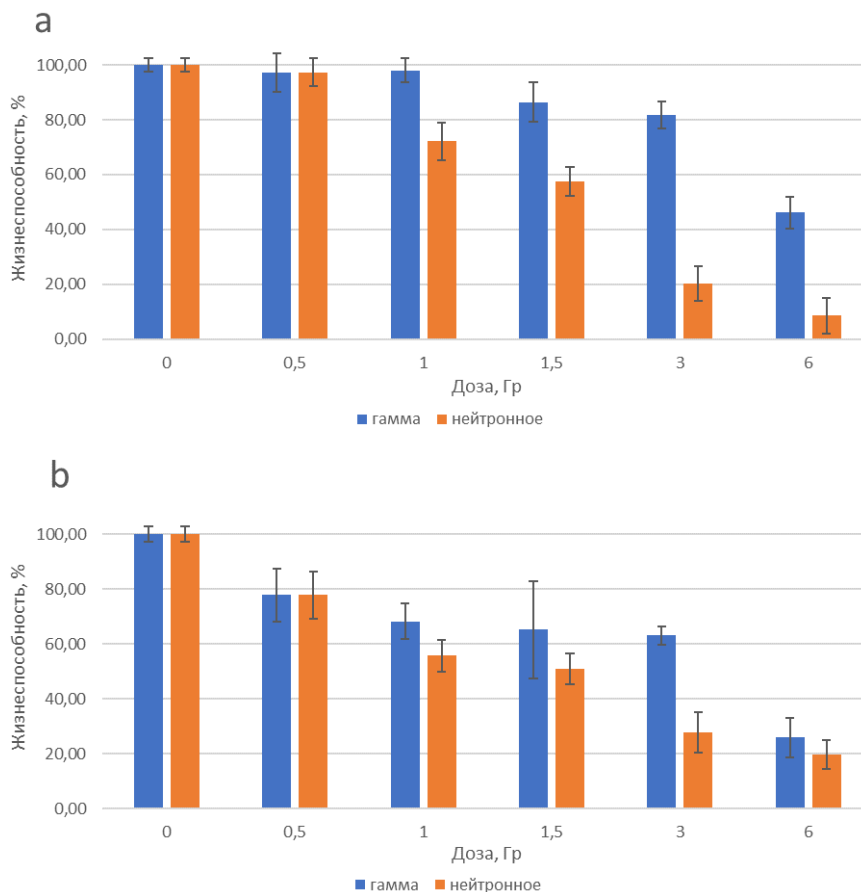


Рис. 1. Влияние ионизирующего излучения на клеточные линии РС-3 (а) и НСТ-116 (б)

дозозависимым эффектом при использовании ионизирующего излучения. Уменьшение жизнеспособности линии РС-3 до 46 % наблюдается при дозе 6 Гр фотонного излучения, для линии НСТ-116 аналогичная доза гамма-излучения оказала снижение метаболической активности до 26 %. Нейтронное облучение оказывает достоверно ($p < 0,05$) большее цитотоксическое действие для данных клеточных культур при дозе от 1 Гр в сравнении с фотонным. При облучении дозой 1,5 Гр нейтронного излучения ме-

таболическая активность клеток РС-3 снизилась до 58 %, НСТ-116 до 51 %.

В ходе работы было изучено биологическое действие фотонного и нейтронного излучения на опухолевые клетки РС-3 и НСТ-116 с помощью МТТ-теста. Выявлено значимое угнетение жизнеспособности клеток с дозозависимым эффектом, а также показано более эффективное действие нейтронного излучения в сравнении с фотонным.

Список литературы

1. Baskar R., Lee K.A., Yeo R., Yeoh K.W. Cancer and radiation therapy: current advances and future directions. *Int J Med Sci.*, 2012. – 9(3):193–199. doi:10.7150/ijms.3635.
2. Gordon K., Gulidov I., Fatkhudinov T., Koryakin S., Kaprin A. Fast and Furious: Fast Neutron Therapy in Cancer Treatment. *Int J Part Ther*, 2022. – 9(2):59–69. Published 2022 Aug 5. doi:10.14338/IJPT-22-00017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТОВ ГАЛОБАКТЕРИЙ *Halobacterium Salinarum*

М. Ю. Егоренко¹, М. О. Старовойтова¹, И. Н. Гороховская²
Научный руководитель – д.х.н., профессор К. И. Кобраков¹

¹РГУ им. А. Н. Косыгина
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская д. 1, om@rguk.ru;

²АО «ЦНИТИ Техномаш»
121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4, cnititm@cnititm.ru

До сих пор было опубликовано несколько работ, посвященных характеристике каротиноидов галоархей, большинство из которых были сосредоточены на выделении пигментов или производстве каротиноидов в различных культурных условиях [1]. Также, слабо изучены возможности использования пигментов галобактерий [2].

Каротиноиды активно используются в составе солнцезащитной косметики. Их эффективность основывается на уменьшении концентрации синглетного кислорода (O_2). Каротиноиды могут также поглощать другие активные виды кислорода, такие как анионы супероксидов, гидроксильные радикалы или перекись водорода [3].

Для проведения исследования галобактерии *Halobacterium Salinarum* выращивали в соответствии с методикой в работе [4]. Далее готовили три категории растворов: экстракты КМ (клеточная масса), растительные экстракты и липосомы с экстрактами КМ. Экстракты КМ были приготовлены в соотношении 1:10, 10 граммов КМ

на 100 мл растворителя (пропиленгликоль (ПГ), подсолнечное масло, этанол 90 %).

Для сравнения были выбраны экстракты ежевики, так как они содержат каротиноиды и обладают антиоксидантной активностью аналогично экстрактам КМ. Растительные экстракты ежевики массой навески 0,5 г экстрагировали в 100 мл 70 % спирта. Экстракты разбавляли 1:10 спиртом и анализировали на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis в диапазоне 300–400 нм. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Анализ результатов (табл. 1) позволяет заключить, что на пропускающую способность экстрактов КМ влияет растворитель. В зависимости от растворителя пропускная способность экстрактов КМ была в диапазоне от 87 % до 55–43 %.

Антиоксидантную активность определяли по методике указанной в статье [4]. Проанализировав различные экстракты КМ: ПГ экстракт КМ, спиртовой экстракт КМ и масляный экстракт

Таблица 1. Сводная таблица результатов эксперимента в диапазоне 300–400 нм

№	Исследуемые образцы	Раствор сравнения	T, % 400 нм	T, % 300 нм
1	Экстракт КМ ПГ	ПГ	69,7	36,4
2	Масляный экстракт	Масло	87,2	83,1
3	Экстракт КМ этанол	Этанол 90 %	53,5	43,1
4	Экстракт ежевики сизой дикой высушенной при температуре 25 °С	Этанол 70 %	50,4	0
5	Экстракт ежевики кустистой дикой высушенной при 40 °С	Этанол 70 %	57,9	2,8
6	Экстракт ежевики сизой дикой высушенной при 40 °С	Этанол 70 %	59,2	0
7	Экстракт ежевики сизой аптечной	Этанол 70 %	64,8	7,6
8	Экстракт ежевики кустистой аптечной	Этанол 70 %	74,9	13,1
9	Экстракт ежевики кустистой дикой высушенной при 25 °С	Этанол 70 %	52,8	2,7

КМ. Получили следующие цифры 16,09 мг/г, 6,27 мг/г, 3,97 мг/г соответственно.

Высокая антиоксидантная активность и значительное поглощение (более 50 %) УФ-излучения

позволяют сделать вывод о том, что экстракты галобактерий могут быть использованы в качестве перспективных компонентов солнцезащитных средств.

Список литературы

1. Zalazar L. et al. *Bacterioruberin extracts from a genetically modified hyperpigmented Haloferax volcanii strain: Antioxidant activity and bioactive properties on sperm cells* // *Journal of applied microbiology*, 2019. – V. 126. – № 3. – P. 796–810.
2. Rodrigo-Baños M. et al. *Carotenoids from Haloarchaea and their potential in biotechnology* // *Marine drugs*, 2015. – V. 13. – № 9. – P. 5508–5532.
3. Goralczyk R., Wertz K. *Skin photoprotection by carotenoids* // *Carotenoids: Volume 5: Nutrition and Health*, 2009. – P. 335–362.
4. Egorenko M. Y. et al. *Cultivation of the Halobacterium salinarum biomass with high antioxidant activity for agricultural and food industry* // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2022. – V. 1112. – № 1. – P. 012061.

РАЗДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ДИПЕПТИДОВ НА ЦВИТТЕРИОННЫХ ХИРАЛЬНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Д. И. Зиганшина, Я. А. Климова, Е. А. Морева, А. С. Барашкова, Л. Д. Аснин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. Д. Аснин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, dahsha2012@ya.ru

Низкомолекулярные пептиды используются в пищевой, сельскохозяйственной и фармацевтической промышленности. В зависимости от своих фармакологических свойств, дипептиды могут выполнять роль активного компонента, входящего в состав лекарственного препарата, или быть прекурсорами лекарственных соединений. Некоторые дипептиды, являясь продук-

тами или интермедиатами метаболических процессов, могут служить в качестве биомаркеров в физиологических и клинических исследованиях [1].

Дипептиды как димеры аминокислот являются хиральными веществами, имеющими один или два хиральных центра, и соответственно могут существовать в виде двух (L и D) или че-

тырех (LL, LD, DL, DD) стереоизомерных форм. Две формы образуют дипептиды, содержащие в своей структуре остаток ахиральной аминокислоты – глицина; четыре формы образуют все остальные дипептиды.

Энантиомеры (оптические изомеры) биологически активных веществ могут обладать различными биологическими и фармакологическими свойствами [2]. Не редки ситуации, когда один из энантиомеров обладает требуемой фармакологической активностью, а другой проявляет слабо выраженную активность или вызывает нежелательные побочные эффекты. По этой причине возникла необходимость разработки методов разделения энантиомерных смесей для получения индивидуальных энантиомеров и для контроля их состава. Одним из популярных способов решения этой задачи является жидкостная хроматография. Для разделения хиральных энантиомерных смесей эффективно использовать хиральные неподвижные фазы (ХНФ). Одним из относительно новых представителей этой группы адсорбционных материалов являются цвиттерионные ХНФ, хорошо зарекомендовавшие себя в разделении слабых хиральных электролитов, таких как аминокислоты и низкомолекулярные пептиды [3].

Экспериментальные данные получены на хроматографах Ultimate 3000 (Thermo Fisher, Германия) и LC20AD-XR (Shimadzu, Япония).

Список литературы

1. Czerwenka C., Lindner W. *Stereoselective peptide analysis // Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005. – V. 382. – № 3. – P. 599–638.
2. Смирнова И. Г., Гильдеева Г. Н., Кукес В. Г. *Оптическая изомерия и биологическая активность лекарственных средств // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 147–156.
3. Lämmerhofer M. *Liquid chromatographic enantiomer separation with special focus on zwitterionic chiral ion-exchangers // Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014. – V. 406. – № 25. – P. 6095–6103.

Хроматографические колонки, заполненные ХНФ ASTRA CHSAK 57B (с привитым аддуктом хинина и L-Ala-L-Leu) и ASTRA CHSAK 56B (с привитым аддуктом хинина и L-Leu-L-Ala) были длиной 150 мм и внутренним диаметром 3 мм. В качестве подвижных фаз использовали водные растворы метанола с объемной долей спирта от 0 до 100 %. Модельными анализами служили стереоизомеры дипептидов Leu-Phe, Phe-Leu и Leu-Leu.

На колонке изучаемых колонок наилучшее разделение наблюдается для энантиомерных пар (L-Leu-L-Leu и D-Leu-D-leu, L-Leu-L-Phe и D-Leu-D-Phe), частичное разделение характерно для энантиомеров (L-Leu-D-Phe и D-Leu-L-Phe, L-Phe-L-Leu и D-Leu-D-Phe). Изменение местоположения в пептидной цепи L-Leu приводит к улучшению разделения пары L-Leu-D-Leu и D-Leu-L-Leu с увеличением концентрации органического растворителя в подвижной фазе.

Для колонки ASTRA CHSAK 56B характерны убывающие и колокообразные зависимости фактора удержания от концентрации метанола, а для ASTRA CHSAK 57B зависимости имеют U-образный характер со смещением минимума в область высоких концентраций метанола в подвижной фазе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-26007.

СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОЧИСТКА α,β -АМИНОПРОИЗВОДНЫХ УРСОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

З. В. Зыкова¹, Е. А. Горобец¹, В. Э. Мамедова^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н. С. В. Кривошеков

¹Сибирский государственный медицинский университет

634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 18, lab.cni@ssmu.ru

²Национальный исследовательский томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д. 30, tpu@tpu.ru

Актуальность. На протяжении многих лет высшие терпеновые соединения широко известны как вещества, обладающие высокой биологической активностью. Наибольшей активностью обладают аминопроизводные соединений терпенового ряда. По данным литературы, у них выявлены более выраженные противовоспалительные [1], антимикробные и противораковые свойства [2].

Урсоловая кислота – перспективный тритерпеноид растительного происхождения, который можно выделить из достаточно большого количества растительных объектов. Однако методика синтеза и очистки синтетических производных для последующих молекулярно-биологических исследований изучены недостаточно.

Цель работы. Синтез и очистка 3α - и 3β -аминоурсоловой кислот методом твердофазной экстракции для дальнейшего биологического исследования.

Материалы и методы

В исследовании использовали пластинки на основе силикагеля, так как по данным литературного обзора они могут использоваться для тонкослойной хроматографии (ТСХ) соединений терпенового ряда [3].

Для синтеза использовали стандартный образец урсоловой кислоты (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова). Синтез осуществлялся по методике Бри-скорна [Briscorn, Eshelbach, 1979] в II стадии, результаты каждого этапа подтверждались значениями R_f .

I стадия – окисление гидроксильной группы в третьем положении.

II стадия – восстановительное аминирование.

Разделение компонентов реакционной смеси проводили методом твердофазной экстрак-

ции с патронами на основе силикагеля. Для ускорения процесса использовался манифольд (SPEMF02, SPEMF12G Biocomma).

Результаты. В качестве подвижных фаз при подборе системы для разделения компонентов смеси использовали такие органические растворители, как: хлороформ, метанол, бензол и этанол. При использовании системы хлороформ/метанол в соотношении 9/1 разделение компонентов смеси на пластинках не происходило. При замене метанола на бензол компоненты не разделились и остались на линии старта вследствие того, что хлороформ сильно понижает элюирующую силу системы. При замене хлороформа на метанол в соотношении 9/1 происходило полное разделение компонентов смеси. Установлено, что при соотношении бензол/этанол 14/1 компоненты смеси разделяются, урсоловая и 3-оксоурсоловая кислота имеют наибольшие значения R_f (0,813 и 0,675, соответственно) в сравнении с аминопроизводными (0,05), поэтому для отмывки патронов от непрореагировавших компонентов восстановительно-го аминирования целесообразно использовать эту подвижную фазу. При увеличении концентрации этанола в подвижной фазе сильно возрастает элюирующая сила, поэтому выделение аминопроизводных с патронов осуществлялось смесью бензол/этанол в равных количествах.

Вывод. Установлено, что концентрация этанола значительно влияет на элюирующую силу подвижной фазы. Для идентификации методом ТСХ и элюирования урсоловой и 3-оксоурсоловой кислот с патрона эффективнее использовать ПФ бензол/этанол 14/1, для вымывания аминопроизводных – бензол/этанол 1/1. Полученные аминопроизводные урсоловой кислоты можно применять в последующих молекулярно-биологических исследованиях.

Список литературы

1. Морозкина С. Н., Антимонов О. И., Шавва А. Г. Некоторые биологические свойства урсоловой и бетулиновой кислот // *Российский биотерапевтический журнал*, 2008. – № 2. – С. 65–68.
2. Катаев В. Е., Стробыкина И. Ю., Захарова Л. Я. Аммонийные производные природных терпеноидов. Синтез и свойства // *Известия Академии наук*, 2014. – № 9. – С. 1884–1900.
3. Калиева С. С., Нурпейис Е. Е., Бакибаев А. А., Ташенов, А. К., Заманова М. К., Кең, Т. С. Способы очистки некоторых пентациклических тритерпеноидов // *Вестник Карагандинского университета*, 2017. – №2. – С. 35–41.

РАЗРАБОТКА БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ Fe, НАПОЛНЕННОГО ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

В. А. Иванюк¹, А. С. Ложкомоев², С. О. Казанцев², А. П. Чернова¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, vai10@tpu.ru

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, проспект Академический, дом 2/4.

В настоящее время для лечения заболеваний и травм, связанных с опорно-двигательным аппаратом, применяются имплантируемые устройства, в частности, биodeградируемые имплантаты [1]. Их преимущество состоит в том, что со временем они медленно разлагаются и исчезают, когда их «миссия» выполнена [2]. Поэтому имплантируемые материалы применяются в качестве матриц для контролируемой доставки терапевтических лекарств [3]. Согласно работам авторов [4], в качестве перспективного биodeградируемого материала было предложено использовать нанокomпозитные материалы, полученные по технологии «холодного» спекания. Данные скаффолды обладают высокой механической прочностью и пластичностью, в физиологических средах деградируют с постепенной потерей массы и прочности, а, следовательно, ими можно регулировать кинетику высвобождения лекарственного средства [5].

Целью работы являлось создание биodeградируемых скаффолдов на основе наночастиц Fe и исследование кинетики высвобождения лекарственных препаратов методом спектрофотометрии.

Для получения скаффолдов использовали нанопорошок Fe, полученный электрическим взрывом Fe проволоки 99,8 % (мас.) в инертной атмосфере и пассивированный кислородом воз-

духа. В качестве порообразователя использовали частицы NaCl размером 100–200 мкм. NaCl смешивали с нанопорошком Fe в соотношении 39 % (мас.) : 61 % (мас.) при частоте вращения 40 Гц в течение 30 мин с использованием шейкера SM 2.0 Turbula (Россия). В результате перемешивания были получены округлые частицы NaCl, покрытые наночастицами Fe 30 % (об.), которые спрессовали на гидравлическом прессе T61210B (Китай) при нагрузке 1,2 Н и далее спекали в вакуумной печи Nabertherm RHTC 80-230/15 (Германия) при температурах 800–900 °С. Морфологию наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2100 (Япония). Адсорбцию антибиотиков на поверхности скаффолда и кинетику их высвобождения с пролонгатором и без исследовали методом спектрофотометрии на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в течение 7 дней. В качестве лекарственного препарата использовали антибиотики ванкомицин и цефтазидим в концентрациях 5 %, 10 % и 20 %. Для создания пролонгирующего действия использовались гранулы полимолочной кислоты (PLA), предварительно растворенные в хлороформе.

В результате работы был получен нанопорошок железа состава αFe и Fe_3O_4 с частицами сферической формы со средним размером

68 нм, покрытыми не сплошной оксидной пленкой толщиной 2–5 нм. Рентгенофазовый анализ после спекания показал, что при 800 °С в образце присутствуют фазы α Fe и NaCl, а при 900 °С – формируется зернистая структура с размером зерен 5–10 мкм, по границам которых распределены частицы размером 1–5 мкм. Обнаружено, что формирование оксида происходит вдоль границ зерен железа, что обусловлено высокой концентрацией дефектов и присутствием примесей, выделяемых на границах в процессе длительной термической обработки.

Список литературы

1. Capuani S., Malgir G., Chua C. Y. X., Grattoni A. // *Bioengineering & Translational Medicine*, 2022. – № 7. – P. 1–22.
2. Putra N. E., Leeftang M. A., Minneboo M., Taheri P., Fratila-Apachitei L. E., Mol J. M. C., Zadpoor A. A. // *Acta Biomaterialia*, 2021. – № 121. – P. 741–756.
3. Cui Z. X., Sken S., Wu J. H., Si J. H., Wang Q. T., Turng L. S., Chen W. Z. // *Express Polymer Letters*, 2020. – № 14. – P. 794–807.
4. Hermawan H., Purnama A., Dube D., Couet J., Mantovani D. // *Acta Biomaterialia*, 2010. – № 6. – P. 1852–1860.
5. Hermawan H., Purnama A., Dube D., Couet J., Mantovani D. // *Powder Metallurgy*, 2008. – № 51. – C. 38–45.

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКСТРАКЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ЕЛИ

В. А. Ионин^{1,2}, А. С. Казаченко^{1,2}, М. Ю. Белаш¹, В. В. Сычев^{1,2}, О. П. Таран^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН О. П. Таран

¹Институт Химии и Химической Технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 24

²Сибирский Федеральный Университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ionin.va@icct.krasn.ru

Ель является одной из наиболее распространенных древесных пород России, и в частности Сибири, поэтому древесина ели используется в качестве строительного материала. Традиционные методы переработки древесины в строительные материалы приводят к образованию большого количества кородревесных отходов, значительным материальным потерям биомассы и созданию экологических проблем. Вместе с тем, кора ели, в отличие от древесины, наряду с полисахаридами и лигнином содержит ценные терпеноиды и дубильные вещества, широко применяющиеся в химической, фармацевтической, пищевой промышленности.

Цель данной работы – разработка схемы комплексной переработки коры ели, основанной для извлечения максимального количества ценных химических веществ.

При исследовании кинетики высвобождения антибиотиков, установлено, что без введения PLA 80 % антибиотиков высвобождалось за час, а введенный 5 % PLA способствовал медленному высвобождению исследуемых антибиотиков во всех исследуемых концентрациях в течение 7 дней. Обнаружено, что высвобождение лекарственного препарата проходит в 2 фазы: первая – взрывное выделение в течение первых 6–12 ч, где выделяется 50 % лекарства и вторая – плавное выделение антибиотиков в течение 84 ч.

Одним из известных способов интенсификации процессов выделения экстрактивных веществ из растительного сырья является его механическая активация [1]. В данной работе применялся метод активация коры ели в энергонапряженной мельнице АГО-2 при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами – 60 g и продолжительности 30 минут. С целью оценки результативности, параллельно применяется активация методом парового взрыва на установке периодического действия, при температуре 120 °С; давлении водяного пара 2,0 МПа; времени выдержки 30 с.

Активированные образцы коры последовательно экстрагировали растворителями с возрастающей полярностью (гексан, 96 % спирт, вода). Показано, что применяемые методы механической активации позволили увеличить выход

ды всех экстрактивных веществ более чем в 1,5 и 2,5 раза для коры ели, активированной в энергонапряженной мельнице, и коры, активированной методом парового взрыва, соответственно.

Для смолистых веществ методом ГХ-МС определен состав и содержание основных терпеноидных соединений в нейтральной фракции, полученной омылением 0,5 н NaOH и экстракцией хлороформом. Отмечено, что основными компонентами терпеноидной фракции являются альфа- и бета-пинены, борнеол, а также бета-ситостерин.

Для выделенных дубильных веществ проведена регистрация ИК-спектров, которая показала, что произошло выделение ряда полифенольных соединений, с большим содержанием гидроксильных групп, что характерно для гидролизующихся, а также сконденсированных таннинов.

После извлечения экстрактивных веществ проведено каталитическое гидрирование твердого лигноцеллюлозного остатка с использова-

нием биметаллических Ni/Ru катализаторов. Обнаружено увеличение выхода жидких продуктов гидрирования, по сравнению с неактивированной корой ели более чем в 3–4 раза. Особенно эффективной для данного процесса является активация в энергонапряженной мельнице АГО-2 позволившая увеличить выход ценных метоксифенолов, которые могут быть использованы в производстве химических продуктов и компонентов топлива.

Таким образом, в данной работе предложена комплексная схема переработки коры ели, сочетающая механическую активацию, последовательную экстракцию растворителями с повышающейся полярностью и каталитическое восстановительное фракционирование твердого лигноцеллюлозного остатка.

Работа выполнена при финансовой поддержке FWES-2021-0017. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Ионин В. А. и др. // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*, 2021. – 14(3): 302–314.

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЛЕКТИНОВ ШТАММОВ ЧЕРНОГО АСПЕРГИЛЛА AM1 И AM2

С. В. Клементьев, А. З. Миндубаев
Научный руководитель – к.х.н. А. З. Миндубаев

Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ КХТИ)
420015, РТ, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, a.mindubaev@knc.ru, mindubaev-az@yandex.ru

Нами впервые в мире наблюдался рост черного аспергилла в культуральной среде, содержащих белый фосфор в качестве единственного источника фосфора [1].

Немаловажным аспектом является состав и активность лектинов – класса гликопротеинов, способных к избирательному комплексообразованию и агглютинации со специфическими биологическими молекулами – как правило, олигосахаридами или белками [2]. Лектины во многом определяют биологические свойства штамма. В настоящий момент изучение лектинов штаммов AM1 и AM2 находится на начальной стадии. Однако, уже теперь можно делать вывод о том, что штаммы токсичны для млекопитающих. Кроме того, показаны глубокие различия активности

лектинов у AM1 и AM2 – возможно, именно они определяют несходство этих очень близко родственных культур.

Исследование лектиновой активности на хлорелле с клеточной стенкой из целлюлозы показало сильную активность, как внеклеточную, так и внутриклеточную. Из-за наличия клеточной стенки водоросль не самый удачный объект. Тем не менее, показана четкая разница лектиновой активности двух штаммов. У AM2 сильная активность, как внеклеточная, так и внутриклеточная. У AM1 она слабая, в серии разведений проявляется только в первой лунке.

Исследование на эритроцитах кролика показало, что лектины наших грибов обладают выраженной гемолитической активностью. Это

Таблица 1.

Типы клеток	Виды	Чапека (30–35 дней)		Сабура (5 дней)		
		Биомасса	Натив.р	Биомасса	Натив.р	
Клетки <i>Chlorella sp.</i>	AM1	0*	1	0	1	Свежие культуры
	AM2	1	2	1	2	
Эритроциты	AM1	нет#	1	6	8	Заморозка (10 дней)
	AM2	нет	1	7	9	

0* – количество лунок в которых наблюдается агглютинация (склеивание) эритроцитов/клеток водорослей. нет# – реакция агглютинация не проводилась.

свидетельствует о токсичности для млекопитающих, в том числе людей. Полученные результаты можно увидеть в таблице 1 и на рисунке 1.

Температура заморозки –16 – –18 °С.

У AM2 активность лектинов выше, чем у AM1. Высокая гемолитическая активность свидетельствует о токсичности для человека. Это может стать помехой в использовании для биодegradации. Зато, открывает перспективы создания на основе штаммов лекарственных препаратов (антибактериальных, противогрибковых, противоопухолевых), сельскохозяйственных препаратов для борьбы с вредителями. Планируется исследование активности против бактериальных и грибковых культур.

Показано, что лектины из исследуемых культур выдерживают однократную заморозку на 10 дней. После второй заморозки их активность резко снижается. Вероятно, белковые

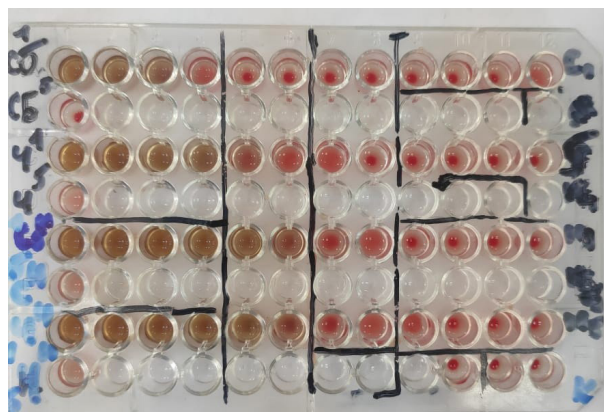


Рис. 1. Гемолиз эритроцитов кролика. Разрушение мембран эритроцитов лектинами приводит к окислению входящего в состав гема железа и изменению окраски с кроваво-красной до бурой

молекулы лектинов повреждаются кристаллами льда, но при слабых повреждениях их нативная структура сохраняется.

Список литературы

1. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Bedeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021. – Vol. 66. – № 8. – P. 1239–1244. – DOI: 10.1134/S0036023621080155.
2. Barre A., Bourne Y., Van Damme E. J. M., Rougé P. Overview of the Structure–Function Relationships of Mannose-Specific Lectins from Plants, Algae and Fungi // *Int. J. Mol. Sci.*, 2019. – Vol. 20. – № 254. – P. 1–49. – DOI: 10.3390/ijms20020254.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ МИКРОРНК НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ IN VITRO

Е. М. Красникова, К. В. Невская
Научный руководитель – к.б.н., доцент А. Г. Першина

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, emk15@tpu.ru

МикроРНК – двухцепочечные малые некодирующие молекулы РНК, длиной в среднем 22 нуклеотида, участвующие в регуляции экспрессии генов в клетках. В геноме человека содержится более 2000 микроРНК, ответственных

за нормальное функционирование организма. Они могут быть вовлечены в развитие патологических процессов в организме, приводящим к различным заболеваниям. В связи с этим микроРНК вызывает высокий интерес у научного

сообщества [1]. Также микроРНК участвуют в регуляции таких процессов как клеточная пролиферация, дифференцировка и апоптоз, нарушение которых приводит к инициации, прогрессированию и метастазированию злокачественных опухолей [2]. В связи с этим перспективным направлением является разработка препаратов на основе микроРНК для терапии онкологических заболеваний.

Целью работы являлось исследование доставки микроРНК в опухолевые клетки с использованием твердых липидных наночастиц (ТЛЧ) *in vitro*.

Экспериментальная часть

ТЛЧ готовили согласно протоколу, предложенному Reyes-González и коллегами [3], с модификациями. Использовали 1,2-distearoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-[amino(polyethylene glycol)-2000] (ammonium salt) (DSPE-PEG2000), 1,2-диолеоил-sn-глицеро-3-фосфохолин 18:1 (Δ^9 -Cis) PC (DOPC) 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin и 3 β -Hydroxy-5-cholestene, 5-Cholesten-3 β -ol (Sigma Grade, $\geq 99\%$).

Для приготовления флуоресцентно-меченых ТЛЧ использовали микроРНК мимик Cy5-hsa-miR-148a-5p, содержащий флуоресцентно-меченный РНК-олигонуклеотид смысловой цепи 5'-Cy5-aaaguuucagagacacucgagcu-3' и стандартный РНК-олигонуклеотид пассажирской цепи 5'-ucggagugucisacagaacuuuu-3'.

Целостность микроРНК в составе ТЛЧ оценивали методом электрофореза в 12 % ПААГ. Для детектирования РНК окрашивали бромистым этидием и проводили анализ под УФ светом (G-Box, Syngen).

Эксперименты по оценке доставки ТЛЧ, содержащих микроРНК, выполняли на двух клеточных линиях рака молочной железы человека – T47D и BT474. Клетки инкубировали в течение 4 и 24 часов в полной питательной среде RPMI-1640 с внесением флуоресцентно-мечен-

ного микроРНК мимика Cy5-hsa-miR-148a-5p, упакованного в ТЛЧ. В качестве контроля проводили трансфекцию клеток Cy5-hsa-miR-148a-5p мимиком с помощью метафектена. Процент Cy5 позитивных клеток (динамику накопления ТЛЧ) определяли с использованием проточного цитометра Cytotflex (Beckman Coulter). Для оценки жизнеспособности клеток проводили окрашивание 4', 6-диамидино-2-фенилиндолом (DAPI). Проникновение ТЛЧ в клетки также исследовали с помощью флуоресцентного микроскопа Leica DMI8 (Leica, Германия), для окрашивания ядер использовали Hoechst 33342, цитоплазмы клеток – CalceinAM (Thermo Fisher).

Результаты исследования

Электрофоретическая подвижность микроРНК мимика в составе ТЛЧ соответствовала подвижности свободного дуплекса и была чуть меньше, чем подвижность одноцепочечных РНК-олигонуклеотидов, входящих в его состав, что подтверждает сохранение целостности Cy5-hsa-miR-148a-5p в составе ТЛЧ.

По данным проточной цитометрии уже через 4 часа после внесения ТЛЧ с Cy5-hsa-miR-148a-5p микроРНК мимиком практически все клетки являлись Cy5⁺, то есть содержали ТЛЧ. Увеличение времени инкубации до 24 часов сопровождалось увеличением средней интенсивности флуоресценции (MFI), что указывает на увеличение числа ТЛЧ, проникнувших в клетки. При этом поглощение ТЛЧ не приводило к гибели клеток согласно данным проточной цитометрии с окрашиванием DAPI. Проникновение ТЛЧ в клетки было подтверждено с использованием флуоресцентной микроскопии, что свидетельствует об эффективном проникновении комплекса микроРНК с липосомами в опухолевые клетки рака молочной железы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение от 29.09.2021 № 075-15-2021-1073).

Список литературы

1. Wang Z. *MicroRNA interference technology*. Berlin: Springer-Verlag, 2009. – 197 p.
2. Szczepanek J., Skorupa M., Tretyn A. // *Cells*, 2022. – V. 11. – № 6. – 1008.
3. Reyes-González J. M., Armaiz-Peña G. N., Mangala L. S., Valiyeva F., Ivan C., Pradeep S., Echevarría-Vargas I. M., Rivera-Reyes A., Sood A. K., Vivas-Mejía P. E. // *Mol Cancer Ther*, 2015. – V. 14. – P. 2260–2269.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДНК-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДЕНДРИМЕРОВ НА МАКРОЦИКЛИЧЕСКОМ ЯДРЕ

Т. Н. Куликова, Г. А. Евтюгин, П. Л. Падня, И. И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Химический институт им. А. М. Бутлерова

420111, Казань, ул. Кремлевская, 29/1, wefy2009@ya.ru

Включение ДНК в полиэлектролитные комплексы – одно из перспективных направлений исследований в области медицинского применения ДНК, направленных на создание средств таргетной доставки лекарств и трансмембранного переноса ДНК [1]. Успех такого подхода зависит от появления новых материалов, способных связываться с биополимером в зависимости от микроокружения и структурных изменений самой ДНК. Перспективность использования для этого производных тиакаликс[4]арена была показана ранее [2] на примере получения твердых липидных наночастиц с включением гидрофобных «гостей», а также определять интеркаляторы ДНК.

В продолжение данных исследований были синтезированы и протестированы в реакциях самосборки с ДНК производные тиакаликсарена, несущие 8 терминальных аминогрупп в заместителях нижнего обода. Для оценки сборки комплексов ДНК на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) использовали редокс-индикаторы, различающиеся по заряду и способности к специфическим взаимодействиям с ДНК [3]. Структура 5,11,17,23-тетра-tert-бутил-25,26,27,28-тетраakis[N,N-ди(N-(2-аминоэтил)карба-моилэтил)аминогексил)карба-моил-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс [4]арена (ТК) приведена на рис. 1.

СУЭ капельно модифицировали углеродной чернью, затем наносили ТК в отсутствие или в присутствии 0,1–1,0 мг/мл ДНК из молок лосося (аликвота 2 мкл на электрод). Морфологию модифицирующего покрытия изучали методами спектроскопии электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Термическую денатурацию ДНК проводили, нагревая ее раствор до 95 °С с быстрым охлаждением на ледяной бане. Взаимодействие молекул ДНК с ТК исследовали методом циклической вольтамперометрии в присутствии метиленового зеленого, феррицианида калия и гидрохинона как диффузионно свободных медиаторов электронного переноса.

Терминальные аминогруппы заместителей макроцикла способны за счет протонирования

приобретать положительный заряд и далее вступать во взаимодействие с фосфатными группами остова ДНК.

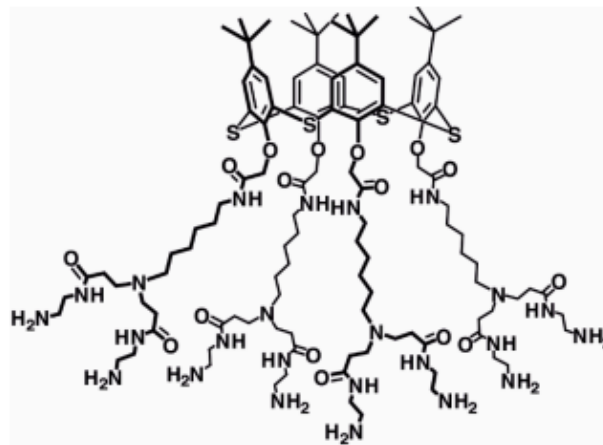


Рис. 1. Химическая структура замещенного тиакаликс[4]арена

Использование ТК в конфигурации конус с наибольшей асимметрией пространственного расположения аминогрупп показало зависимость эффективности связывания ДНК от природы редокс-индикатора и протекания специфических реакций ДНК. Изменения токов пика феррицианид-иона, метиленового зеленого и гидрохинона были отнесены к изменениям диффузионной проницаемости поверхностного слоя, состоящего из макроцикла и ДНК, и электростатическим взаимодействиям компонентов внешнего слоя с заряженными редокс-индикаторами. Определены кинетические параметры переноса электрона и зависимость токов пика от конфигурации макроцикла и условий измерения вольтамперометрического сигнала. Молекулы ДНК, включенные в результате реакции с макроциклами в состав поверхностного модифицирующего слоя, сохраняли способность к специфическим взаимодействиям. Установлено значимое различие вольтамперных сигналов редокс-индикаторов для нативной и денатурированной ДНК, а также в присутствии интеркалятора антрациклинового ряда – доксорубина, меняющего распределение отрицательного заряда ДНК. Это

открывает возможности использования полученных комплексов для транспорта олигонуклеотидов и доставки противоопухолевых препаратов в организме больного.

Работа выполнена за счет средств проекта № FZSM-2023-0018 государственного задания.

Список литературы

1. Matange K., Tuck J., Keung A. // *Nat. Commun.*, 2021. – V. 12. – P. 1358.
2. Galukhin A., Erokhin A., Imatdinov I., Osin Y. // *RSC Adv.*, 2015. – V. 5. – P. 33351–33355.
3. Kulikova T., Padnya P., Shiabiev I., Rogov A., Stoikov I., Evtugyn G. // *Chemosensors*, 2021. – V. 9. – P. 347.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА В ПЛАЗМЕ КРОВИ КРЫС МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К АНАЛИЗУ РЕАЛЬНОГО ОБЪЕКТА

А. П. Лакеев^{1,2}

Научный руководитель – к.б.н., с.н.с. Е. А. Яновская^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36, lakeevs@mail.ru

²Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины
имени Е. Д. Гольдберга
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН
634028, Россия, Томск, пр. Ленина, 3

В институте химии Коми НЦ УрО РАН был синтезирован 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (ИБФ, рис. 1), продемонстрировавший на этапе предварительного скрининга выраженную антиоксидантную активность [1]. В настоящий момент ИБФ рассматривается как потенциальный кардиопротектор [2]. Для дальнейшего проведения доклинических исследований необходима точная и надежная биоаналитическая методика его определения. Учитывая сложный состав биологических матриц, целесообразно использование метода жидкостной tandemной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ–МС/МС), обладающего селективностью и чувствительностью по отношению к определяемому компоненту.

Цель работы – разработка и валидация методики определения ИБФ в плазме крови крыс методом ВЭЖХ–МС/МС с дальнейшей апробацией на реальных образцах, полученных в ходе фармакокинетических исследований.

Для проведения анализа методом ВЭЖХ–МС/МС использовали хроматографическую систему Nexera XR (Shimadzu, Япония), tandemный масс-спектрометр Triple Quad 3500 с тройным квадруполем (AB Sciex, США) и хроматографическую колонку EC Nucleodur C8ec (150×4,6 мм, 5 мкм, 100 Å) (Macherey-Nagel,

Германия) с предколоночным картриджем. Детектирование проводили в режиме мониторинга заданных реакций (отрицательно заряженные ионы; переход, m/z : 379,1 → 256,1). Хроматографирование осуществляли в изократическом режиме при использовании в качестве подвижной фазы MeCN (элюент Б) и 0,1 % HCOOH в воде (элюент А) при объемном соотношении 97:3 соответственно. Объем вводимой аликвоты 2 мкл, скорость потока элюента 0,55 мл/мин, температура автоинжектора и колонки 15 и 40 °C соответственно, среднее время удерживания ИБФ $6,34 \pm 0,02$ мин, общая продолжительность анализа 7,00 мин.

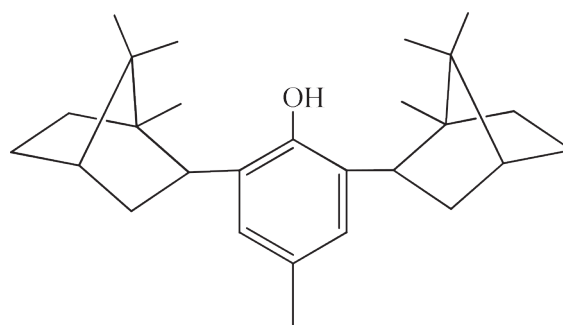


Рис. 1. Структурная формула 2,6-диизоборнил-4-метилфенола

Валидация методики проведена в соответствии с рекомендациями Евразийского экономического союза [3] и включала в себя следующие параметры: селективность, нижняя граница определяемых концентраций, линейность, внутри- и межсерийная правильность и прецизионность, эффект переноса, эффект матрицы, разбавление, степень извлечения, стабильность аналита в биологической матрице и в водно-ор-

ганическом растворителе. Пробоподготовка биологических образцов подробно описана нами ранее [4]. В качестве внутреннего стандарта использовали натриевую соль 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он оксима (20 мкл, 75 нг/мл).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-25-00575; <https://rscf.ru/project/22-25-00575/>).

Список литературы

1. Чукичева И. Ю., Буравлев Е. В., Федорова И. В., Борисенков М. Ф., Кучин А. В. // Изв. АН. Сер. хим., 2010. – № 12. – С. 2220–2224.
2. Плотникова Т. М., Чернышева Г. А., Смолькова В. А., Щетинин П. П., Кучин А. В., Чукичева И. Ю., Плотников М. Б. // Бюл. эксп. биол. и мед., 2018. – Т. 165. – № 5. – С. 601–604.
3. Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 3 ноября 2016 г. № 85 «Об утверждении Правил проведения исследований биоэквивалентности лекарственных препаратов в рамках Евразийского экономического союза».
4. Лакеев А. П., Яновская Е. А., Яновский В. А., Андропов М. О. // Журн. аналит. химии, 2023. – Т. 78. – № 2 [В печати].

АНТИОКСИДАНТНЫЙ И ПРОТИВОМИКРОБНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА БОБОВЫЕ

В. В. Ларина, И. А. Лаврентьева, С. А. Сухих
Научный руководитель – д.т.н. С. А. Сухих

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
г. Калининград, ул. Университетская, д. 2, lavrentievairina13@yandex.ru

В настоящее время можно наблюдать повышенный интерес к исследованиям растительного сырья для нахождения новых антиоксидантных и антимикробных агентов. Более того, возрастает спрос на растения, используемые в традиционной медицине, для комбинирования в пищевых продуктах или фармацевтических препаратах. Одним из перспективных семейств является семейство Бобовых, яркими представителями которых являются солодка голая *Glycyrrhiza glabra*, донник лекарственный *Melilotus officinalis* и копеечник забытый *Hedysarum neglectum*. Согласно литературным источникам, они обладают антиоксидантной и антимикробной активностью [1, 2]. Однако состав, а соответственно, и биологическая активность растительных экстрактов зависят от способа получения. Поэтому целью работы являлась оценка антиоксидантной и противомикробной активности экстрактов растений *M. officinalis*, *H. neglectum* и *G. glabra*, полученных различными экстрагентами.

Для отслеживания зависимости состава и активности экстракта от pH и природы экстрагента, нами было получено по семь видов экстрактов для каждого растения: метанолом; 0,1 М раствором трифторуксусной кислоты (ТФУ) в метаноле с pH 1,2; раствором муравьиной кислоты в метаноле с pH 1,2; 0,1 М раствором муравьиной кислоты в метаноле с pH 3,2; 0,1 М раствором NaOH в метаноле с pH 12,5; раствором NH₄OH в метаноле с pH = 12,5; 0,1 М раствором NH₄OH в метаноле с pH 10,9. Экстракция велась методом мацерации в течение 6 часов, модуль экстракции 1:40.

Содержание суммы фенольных компонентов определялось спектрофотометрически по реакции окисления реактивом Фолина-Чокальтеу в пересчете на галловую кислоту. Антиоксидантная активность (АОА) оценивалась по способности улавливать радикалы DPPH. Диск-диффузионным методом была установлена противомикробная активность [3].

Наибольшее количество суммы фенольных компонентов наблюдалось в экстрактах, полученных метанольным раствором ТФУ: 9,60 мг/г в экстракте *G. glabra*; 53,40 мг/г в экстракте *H. neglectum* и 9,64 мг/г в экстракте *M. officinalis*. Кроме того, экстракты *G. glabra* и *M. officinalis*, полученные метанольным раствором ТФУ, показали наибольшую АОА (223,42 мкмоль экв. тролокса/г и 211,42 мкмоль экв. тролокса/г соответственно), что согласуется с содержанием фенольных компонентов. Для экстрактов *H. neglectum* так же наблюдались более высокие значения АОА для нейтральных и кислых экстрактов, чем для щелочных. Однако наибольшей активностью обладал метанольный экстракт этого растения (1855,19 мкмоль экв. тролокса/г).

Наибольшую противомикробную активность проявили экстракты *G. glabra*: метанольный экстракт в количестве 500 мкг показал зону лизиса по отношению к *B. subtilis*, равную 8 мм,

по отношению к *P. aeruginosa* – 6 мм, а в отношении *E. coli* – 7 мм (зона частичного подавления роста бактерий). Кроме того, экстракт *G. glabra*, полученный метанольным раствором NaOH, не показал никаких положительных результатов. Однако все остальные экстракты солодки показали небольшую активность против *B. subtilis* (от 6,5 мм до 7,5 мм).

Также частичное подавление зоны роста бактерий наблюдалось для экстракта донника, полученного метанольным раствором муравьиной кислоты (pH 1,2).

Таким образом, наибольшей АОА обладали метанольные и кислые экстракты *H. neglectum*. Среди экстрактов *G. glabra* и *M. officinalis* наиболее богатыми антиоксидантами были образцы, полученные метанольным раствором ТФУ. Кроме того, метанольный экстракт *G. glabra* проявил высокую противомикробную активность в отношении *B. subtilis*.

Список литературы

1. Hamad G. et al. // *J. Food Nutr. Res.*, 2020. – V. 8. – № 12. – P. 707–715.
2. Al-Snafi A. E. // *IOSR Journal Of Pharmacy*, 2020. – Volume 10. – Issue 1. – P. 26–36.
3. Семина Н. А., Сидоренко С. В. Методические указания. МУК 4.2.1890-04, 2004.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИММУНОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТЫХ МЕТОК КОНЬЮГАТОВ

Д. В. Логунова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvl14@tpu.ru

На протяжении более 30 лет иммуноферментный анализ (ИФА) является наиболее используемым методом для решения иммунологических задач [1]. Несмотря на необходимую чувствительность и специфичность главным недостатком метода является использование конъюгатов с ферментной меткой и как следствие изменение их ферментативной активности во времени и восприимчивость к условиям хранения.

Вследствие этого, за последние несколько десятилетий наблюдается возрастающий интерес к модификации классического ИФА и созданию электрохимических иммуносенсоров с применением новых наноматериалов, таких как наночастицы благородных металлов, которые

позволяют регистрировать сигнал от комплекса «антиген-антитело» [2].

Сочетание основных достоинств ИФА и электрохимической (э/х) детекции позволит создать недорогие, чувствительные и миниатюризированные тест-системы для определения компонентов биологической природы, а также сократить и удешевить анализ за счет одновременного определения до 96 компонентов.

Электропроводящей поверхностью и основой для иммобилизации белковых компонентов в тест-системе служат углеродные чернила с полимерной основой ((0,190±0,005) г углерод и (0,010±0,005) г пенополистирол в 1,0 см³ ацетона), изолирующие медный контакт объемом 250 мкл.

Испытания тест-системы проводили с использованием коммерческих конъюгатов (AuSpA, Sigma-Aldrich, США). Модельные иммуноглобулины: IgG свиньи, IgG собаки и IgG человека. В ячейках планшета были сформированы комплексы: IgG собаки – AuSpA, IgG свиньи – AuSpA. Контрольный отрицательный образец: IgG человека. Для получения э/х отклика от биоконъюгатов меченных НЧ Au проводилось каталитическое восстановление ртути органическим восстановителем метолом в концентрации 1 мг/мл в соотношении 1:1. Восстановление проводится из 60 мкл 0,1 % раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в 1 моль/дм³ HNO_3 в течение 5 минут, с однократной промывкой после каждого этапа.

Для регистрации э/х сигнала выбрана вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала в диапазоне –0,2 до 0,9 В со скоростью 50 мВ/с. Э/х условия регистрации сигнала от хлорида ртути: потенциал накопления –0,6 В, время накопления 60 с. Вспомогательный электрод и электрод сравнения Pt и Ag/AgCl. Наглядное изображение э/х отклика тест-системы на определение модельных иммуноглобулинов представлено на рисунке 1.

Различия в интенсивности сигналов положительных образцов можно объяснить различной плотностью рецепторного слоя, и как след-

ствие этого возможного образования разного количества комплексов антиген/антитело, влияющих на аналитический сигнал.

По результатам работы была получена модель электрохимической иммуносенсорной тест-системы для определения иммуноглобулинов на основе луночного полистиролового планшета и углеродной черни.

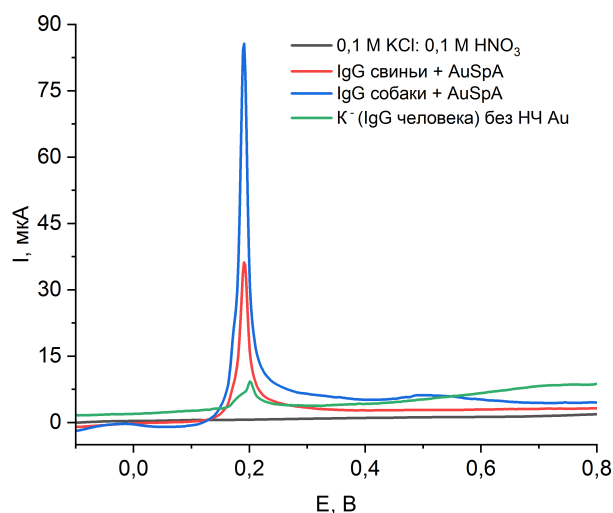


Рис. 1. Вольтамперограммы определения модельных иммуноглобулинов, связанных в комплекс с конъюгатами

Список литературы

1. Gan S. D. et al. Enzyme immunoassay and enzyme-linked immunosorbent assay // *J Invest Dermatol*, 2013. – V. 133. – № 9. – P. 213–216.
2. Wang J. Nanoparticle-based electrochemical bioassays of proteins // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2007. – V. 19. – № 7–8. – P. 769–776.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА ИЗ МАЗИ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ В МАТРИЦЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Митина¹, Д. А. Михалёв¹, А. И. Петраков²

Научный руководитель – д.фарм.н., доцент кафедры химии М. В. Зыкова

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 18, www.ssmu.ru

²Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д. 30, tpu@tpu.ru

Введение: В настоящее время в мире стоит острая проблема антибиотикорезистентности, решениями которой являются создание новых

антибактериальных средств или преодоление устойчивости бактерий к уже имеющимся антибиотикам различными методами. Ослабление

резистентности микроорганизмов к используемому в клинической практике антибиотикам, а также ускорению процесса заживления способствуют гуминовые вещества с диспергированными в них наночастицами серебра. Данные результаты были получены ранее в исследованиях, проводимых коллегами из СибГМУ. Продолжением данной работы является создание подходящей лекарственной формы, содержащей антибактериальный агент.

Цель: Оценить способность наночастиц серебра, диспергированных в матрице гуминовых веществ (ГВ), высвобождаться из эмульсионной мазевой основы.

Материалы и методы: Мазь изготовлена из лекарственного препарата линкомицина 2 % и наночастиц серебра, диспергированных в матрице гуминовых веществ, синтезированных на базе Лаборатории природных гуминовых систем кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, (СНР-AgNPs). Образец СНР-AgNPs, в котором источником исходных субстанций гуминовых веществ послужили гуминовые кислоты угля «Powhumus», коммерческий препарат (Humintech GmbH, Германия), оказался наиболее эффективным в качестве антибактериального компонента для лечения гнойно-воспалительных процессов [1]. Гуминовые вещества – это сложные природные молекулярные ансамбли с высокой степенью неупорядоченности структуры, источником которых являются торф, бурый уголь, сапропели [2]. ГВ обладают иммуностимулирующими, и антиоксидантными свойствами, а также

цитопротекторным действием [3, 4]. Основой мази является вазелин и ланолин безводный.

Для определения высвобождения наночастиц использовалась Вертикальная диффузионная ячейка Франца, модель НДТ1000.

Для эксперимента были выбраны диффузионные ячейки объемом 7 мл закрытого типа. Мазь наносилась на диализную мембрану с размерами пор 450 нм., с размещенной на ней пластмассовым кольцом. Сверху кольцо закрывает полупрозрачно стекло, ячейки заполняются деионизированной водой. Испытание проводили в трех повторностях в течение суток.

Количественное содержание наночастиц серебра определялось на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в кварцевых кюветах 10 мм в интервале 410–420 нм с шагом 2 нм. Концентрацию высвободившихся наночастиц серебра из образца СНР-AgNPs оценивали по калибровочному графику, полученному при различных разведениях образца.

Результаты: В среднем выход наночастиц составил 0,09 %, что может быть связано с прочным удерживанием наночастиц с ГВ. За счет этого удерживания наночастицы дольше остаются на раневой поверхности, тем самым обеспечивают наибольшее антибактериальное действие и как следствие более эффективное снижение резистентности микроорганизмов в гнойной ране.

Заключение: Исследуемая эмульсионная мазевая основа, содержащая наночастицы серебра образца СНР-AgNPs, является перспективной для дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Buyko E. E., Zykova M. V., Ivanov V. V., Bratisishko K. A. *Antioxidant Activity of Silver-containing Bionanocompositions Based on Humic Substances in Cell Culture // Drug development & registration, 2021. – Vol. 10. – № 4. – P. 46–53.*
2. Орлов Д. С. Гуминовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 333 с.
3. Buyko E. E., Zhirkova A. M., Bratisishko K. A., Ufandeev A. A. *Cytotoxic properties of humic substances-containing wound healing ointments // Book of Abstracts Seventh International Conference on Humic Innovative Technologies “Humic substances and technologies for resilience” (HIT – 2022). NP CBR “Humus Sapiens”, 2022.*
4. Schepetkin I., Khlebnikov A., Kwon B. S. *Medical drugs from humus matter: Focus on humic // Drug Dev. Res., 2002. – Vol. 57. – № 3. – P. 140–159.*

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОТИВОВИРУСНОГО АГЕНТА ГИНСАМИДА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФАРМАКОКИНЕТИКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ВВЕДЕНИЯ

А. Г. Немолочнова^{1,2}, А. Д. Рогачев^{1,2}, О. П. Сальникова², А. С. Соколова¹,
О. И. Яровая^{1,2}, А. Г. Покровский², Н. Ф. Салахутдинов^{1,2}
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Д. Рогачев

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН

²Новосибирский государственный университет

На сегодняшний день по-прежнему остается актуальной проблема распространения вирусных заболеваний, в том числе обусловленных появлением новых патогенов. В связи с этим важной задачей для химиков и фармакологов является поиск новых противовирусных агентов и исследование их активности. Ранее в Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН реакцией Риттера при взаимодействии изокариофиллена и ацетонитрила было синтезировано производное, названное гинсамидом (рис. 1), которое показало высокую противовирусную активность в экспериментах *in vitro* [1].

Важным шагом в изучении фармакологических свойств вещества является проверка его активности на животных моделях после экспериментов *in vitro*. Для этого необходимо корректно

подобрать дозу и режим введения, обеспечивающие максимальный эффект. Целью настоящего исследования стало изучение фармакокинетики гинсамида методом ВЭЖХ-МС/МС при различных способах его введения мышам в дозе 150 мг/кг.

Изучение фармакокинетики вещества заключается в определении его концентрации в крови или плазме крови животных. Для этого

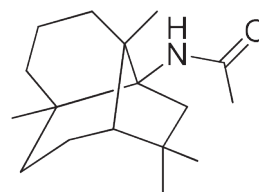


Рис. 1. Структурная формула гинсамида

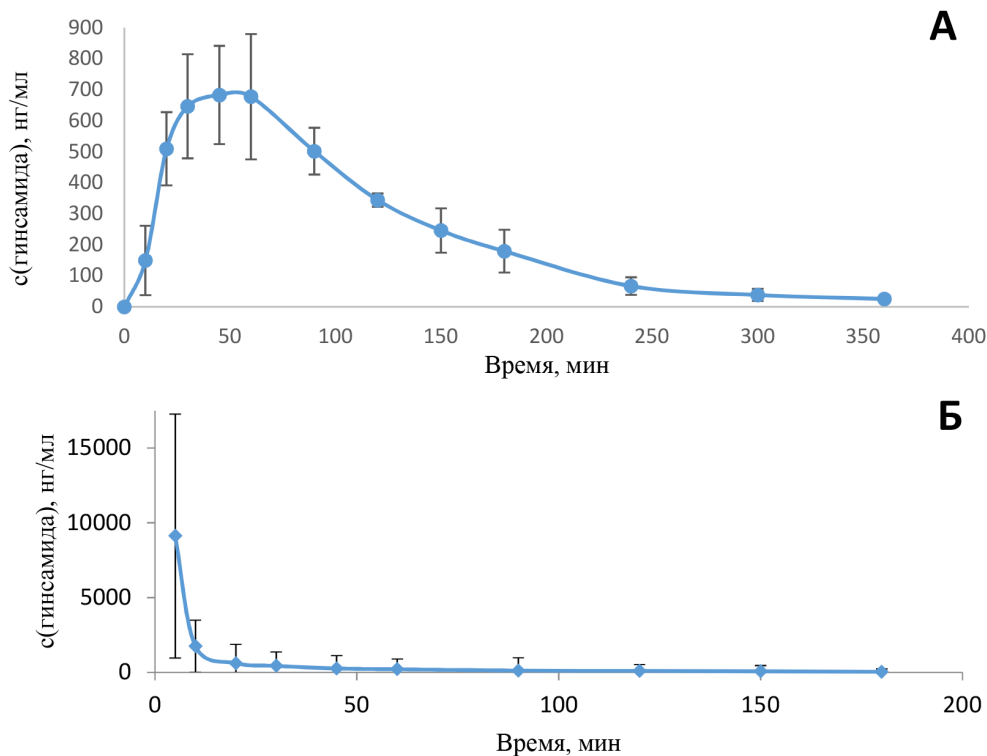


Рис. 2. Усредненные профили «концентрация-время» в крови после перорального (А) и внутривенного (Б) введения гинсамида мышам

необходимо разработать способ пробоподготовки, позволяющий провести анализ образца. В ходе нашего исследования для сбора образцов от животных был использован метод сухого пятна крови. Было выявлено, что наиболее эффективным способом пробоподготовки является последовательная обработка сухого пятна крови водой, а затем метанолом.

Исследование фармакокинетики гинсамида проводили при его пероральном и внутривенном введении в дозе 150 мг/кг и 1,5 мг/кг, соответственно. На рис. 2 приведены графики зависимости концентрации гинсамида в крови

мышей. Как видно из рисунка, при пероральном введении максимальная концентрация достигается в первый час после введения и составляет около 680 нг/мл. При внутривенном введении максимальная концентрация, несмотря на низкую дозу, очень высока и составляет около 9000 нг/мл через 5 минут после введения.

Для каждого способа введения были рассчитаны усредненные фармакокинетические параметры гинсамида. Полученные данные указывают на его низкую биодоступность и необходимость поиска новых лекарственных форм и способов его введения.

Список литературы

1. Aleksandrina S. Volobueva, Olga I. Yarovaya, Marina V. Kireeva, Sophia S. Borisevich, Kseniya S. Kovaleva, Iliya Ya. Mainagashev. *Discov-*

ery of new ginsenoside-like compounds with high antiviral activity. Molecules, 2021. – 26 (22).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ИНГИБИТОРА Tdp1 НА ОСНОВЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ КАРЦИНОМЫ ЛЕГКИХ ЛЬЮИС У МЫШЕЙ В КОМБИНАЦИИ С ТОПОТЕКАНОМ

А. А. Охина^{1,2}, Т. Е. Корниенко³, А. Д. Рогачев^{1,2}, О. А. Лузина¹, Н. А. Попова^{2,4}, В. П. Николин⁴, А. Л. Захаренко³, Н. С. Дырхеева³, А. Г. Покровский², Н. Ф. Салахутдинов^{1,2}, О. И. Лаврик^{2,3}
Научный руководитель — к.х.н., с.н.с. НИОХ СО РАН А. Д. Рогачев

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

³Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 8

⁴Институт цитологии и генетики СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 10, alina.okhina@mail.ru

Тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (Tdp1) является перспективной мишенью для лечения злокачественных опухолей, поскольку играет ключевую роль в устранении повреждений ДНК, возникающих при действии ингибиторов топоизомеразы 1 (Top1). В Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН ранее было получено производное усниновой кислоты OL9-116 (1), которое является эффективным ингибитором Tdp1, способным усиливать цитотоксическое действие ингибиторов Top1 в экспериментах *in vitro* [1]. Было показано, что при внутривенном введении мышам с перерезанной карциномой легких Льюис соединение

1 усиливает действие топотекана, что приводит к уменьшению метастазов и размеров опухоли [2]. Целью данной работы является разработка и валидация методики количественного определения соединения 1 в цельной крови мыши с использованием ВЭЖХ-МС/МС и изучение его фармакокинетики.

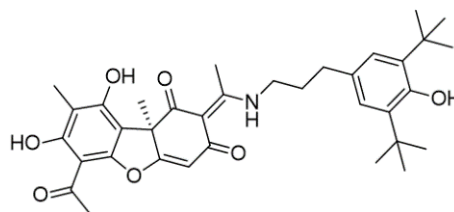


Схема 1.

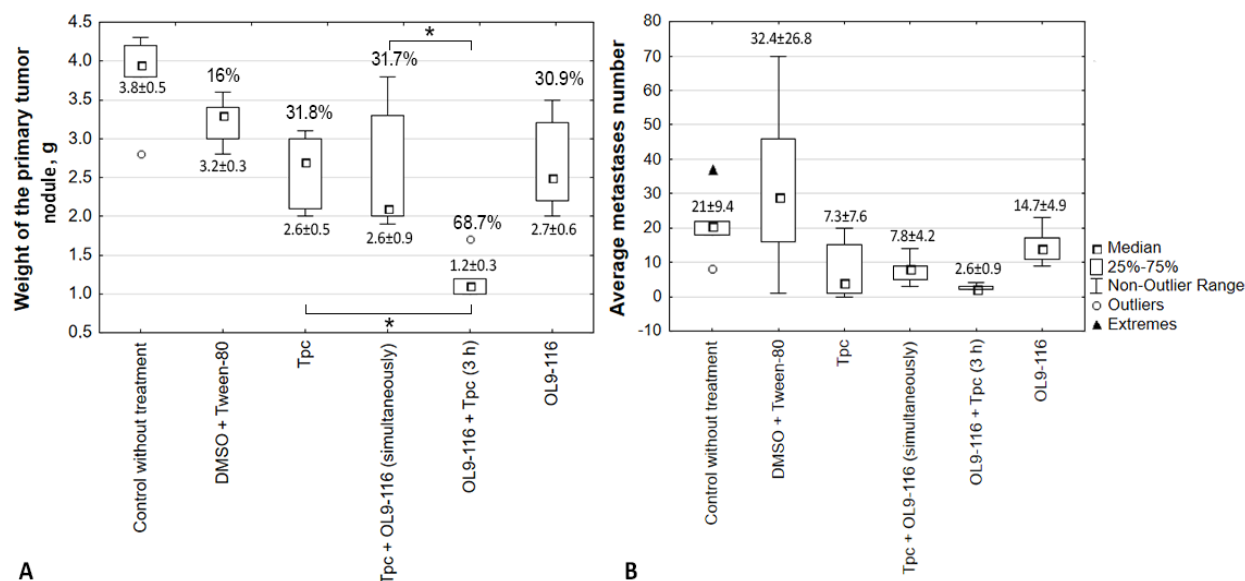


Рис. 1. Влияние топотекана, агента OL9-116 и их комбинаций на массу первичного опухолевого узла (А) и количество метастаз (В) карциномы легких Льюиса. * – статистически различаются ($p < 0,05$)

Нами была разработана и валидирована методика анализа соединения 1 с помощью ВЭЖХ-МС/МС, исследована стабильность вещества в крови *in vitro*. В качестве метода пробоподготовки использовали обработку 0,2 М водным раствором $ZnSO_4$ с последующей экстракцией ацетонитрилом.

С применением разработанной методики была изучена фармакокинетика вещества при внутрижелудочном введении. Показано, что максимальная концентрация в крови достигается примерно через 3,4 часа и составляет 4200 нг/мл. Полученные результаты позволили суще-

ственно повысить эффективность противоопухолевой терапии топотеканом.

Изучение противоопухолевой активности комбинации OL9-116 и топотекана в отношении карциномы легких Льюис показало, что введение топотекана через 3 ч после введения OL9-116 приводит к наиболее выраженному противоопухолевому эффекту по сравнению с одновременным или раздельным введением обоих соединений. Кроме того, был отмечен рост антиметастатического эффекта при применении новой терапевтической схемы.

Список литературы

1. Luzina O. et al. // *Journal of Natural Products*, 2020. – V. 83. – № 8. – P. 2320–2329.
2. Nikolin V. P. et al. // *Clinical & Experimental Metastasis*, 2021. – V. 38. – № 5. – P. 431–440.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАНАМИЦИНА ИЗ ОБРАЗЦОВ МЯСА И СУБПРОДУКТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ МЕТОДОМ ИФА

А. Д. Прийма, И. С. Нестеренко, К. А. Бакай, В. А. Сафронова

Научный руководитель – к.х.н., заведующий отделением фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов И. С. Нестеренко

Всероссийский Государственный Центр Качества и Стандартизации Лекарственных Средств для Животных и Кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)

123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5, vgnki@fsvps.gov.ru

Канамицин является антибиотиком широкого спектра действия, продуцируемым грибом *Streptomyces kanamyceticus*. Он относится

к группе аминогликозидов, молекулы которых состоят из остатков аминокислот. Эти препараты активно используются для лечения и

профилактики бактериальных инфекций свиней, мелкого и крупного рогатого скота. Неконтролируемое использование антибиотиков может привести к возникновению резистентности у бактерий и ослабить действие этих препаратов при лечении заболеваний человека. В Российской Федерации установлены максимально допустимые уровни содержания остаточного количества канамицина в продукции животноводства: для мяса и жира-сырца – не более 0,1 мг/кг, для печени – не более 0,6 мг/кг, для почек – не более 2,5 мг/кг [1]. Для определения остаточного содержания канамицина в мясе и субпродуктах разработана методика на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, которая предполагает длительную пробоподготовку и использование сложного дорогостоящего оборудования, что затрудняет ее использование для анализа большого количества образцов в региональных ветеринарных лабораториях из-за высокой стоимости и нехватки квалифицированного персонала. Методики на основе иммуноферментного анализа (ИФА) позволяют дешевле за короткое время исследовать много образцов, поэтому они могут быть использованы для выявления несоответствующих образцов. Ранее нашей группой была разработана методика определения остаточного содержания канамицина в молоке методом ИФА. Целью данной работы являлась апробация данной методики для определения канамицина в образцах мяса и субпродуктов.

В качестве экстрагирующих агентов были рассмотрены фосфатные буферы с разным уровнем pH. Для осаждения белков использовали растворы трихлоруксусной кислоты и сульфата аммония. Исследовали влияние этапа обезжиривания с помощью гексана, а также времени экстракции и объема экстрагента.

Остаточное содержание канамицина в образцах определяли с помощью прямого твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа. Для этого в лунки полистирольного планшета, покрытые специфическими антите-

лами к канамицину, вносили экстракт образца, полученный согласно выбранной схеме пробоподготовки, и ферментный конъюгат канамицина с пероксидазой хрена. После инкубации в течение 30 минут при 37 °C несвязавшиеся реагенты удаляли отмывкой. Затем добавляли субстратный раствор, выдерживали 15 минут при комнатной температуре для проявления окраски и останавливали реакцию. По полученным оптическим плотностям строили калибровочную зависимость и рассчитывали содержание канамицина в образцах.

Канамицин хорошо растворяется в воде и не растворяется в органических растворителях (спирт или ацетонитрил), поэтому для экстракции были выбраны следующие растворы: ацетатный буфер (pH 5,0), фосфатно-солевой буфер (pH 7,2) и гидрофосфат калия (pH 8,0 и pH 9,0). Показано, что при увеличении значения pH степень извлечения канамицина возрастает. Использование 1 % раствора трихлоруксусной кислоты для осаждения белков негативно влияет из-за создания слишком кислой среды (pH 3,0), а использование 0,1 % раствора с более высоким значением pH позволяет увеличить степень извлечения до 70 %. Добавление 2 М раствора сульфата аммония к образцам с последующим разведением рабочим буферным раствором позволяет достигнуть подходящих значений от 85 до 115 %, но при этом увеличивается фактор разведения пробы, что приводит к повышению предела количественного определения. Добавление гексана позволяет удалить лишний жир и достигнуть степени извлечения близкой к 100 %, но увеличивает время проведения подготовки образца. Показано, что увеличение времени экстракции с 15 до 30 минут не влияет на получаемый результат, а увеличение объема экстрагирующего буфера с 5 до 10 мл приводит к достижению более точных значений. На основании проведенных экспериментов установлено, что оптимальной является пробоподготовка путем осаждения мешающих примесей раствором сульфата аммония.

Список литературы

1. *Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мяса и мясной продукции» (ТР ТС 034/2013), 2013.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Д. С. Пухнярская, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, dariapuh_99@mail.ru

На протяжении многих лет литий и его соединения применяются во многих сферах науки и техники. Однако в области биотехнологии остается большое количество неизученных вопросов по их влиянию на микроорганизмы. Согласно последним исследованиям, соли лития в зависимости от концентрации проявляют ингибирующее [1] и стимулирующее [2] действия на бактерии вида *Escherichia coli*.

Целью данного исследования является изучение влияния органических солей лития на модельные биотехнологические объекты.

Для изучения были использованы штамм ATCC25922 бактерий *Escherichia coli*, штамм ИБФМ В-124 бактерий *Xanthomonas campestris* и хлебопекарные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. В качестве органических солей были выбраны сукцинат, пируват и аскорбат лития в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

Изучение влияния органических солей лития состояло из нескольких стадий. На начальном этапе исследовали токсичность выбранных соединений диско-диффузионным методом. Для этого бумажные диски, пропитанные растворами солей лития, переносили на поверхность питательной среды с микроорганизмами. Культивирование проводили в термостате WiseCube в течение 24 ч при 37 °С для бактерий *Escherichia coli* и дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и 72 ч при температуре 28 °С для бактерий *Xanthomonas campestris*.

На следующем этапе проводили исследования на жизнеспособность выбранных микроорганизмов. В качестве питательных сред использовали МПБ, МРС, физиологический и 5 % (мас.) углеводные растворы. Жизнеспособность бактерий *Escherichia coli* определяли спектрофотометрическим методом на УФ-вид спектрофотометре Carry 600 при $\lambda = 600$ нм в течение культивирования через каждые 2 часа. Одновременно проводили подсчет количества колониеобразующих единиц методом разбавления Коха на мясопептонном агаре для бактерий *Escherichia coli* и МРС-агаре для бактерий

Xanthomonas campestris. Жизнеспособность хлебопекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* определяли микроскопированием на микроскопе Carl Zeiss Primo Star с использованием камеры Горяева.

На заключительном этапе изучали влияние органических солей лития на биохимические процессы бактерий *Escherichia coli* и хлебопекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Исследование проводили согласно нормативному документу [3]. Контроль результатов осуществляли визуально по изменению цвета среды и водородного показателя. Аналогично методу исследования биохимических показателей бактерий *Escherichia coli* определяли интенсивность ферментации сахарозы, глюкозы и мальтозы хлебопекарными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. Параллельно изучали влияние солей лития на ферментативную активность (СФА) дрожжей по измерению удельной электропроводности культуральной среды в течение 15 минут с помощью анализатора активности биокатализаторов. Для подсчета СФА определяли тангенс угла наклона линейной зависимости электропроводности от времени после внесения субстратов в культуральную смесь [4].

Установлено, что соли пирувата, сукцината и аскорбата лития не обладают токсичностью на бактерии вида *Xanthomonas campestris* и хлебопекарные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Выявлено, что с увеличением концентрации пирувата и сукцината лития в водной среде и физиологическом растворе с сахарозой возрастает жизнеспособность хлебопекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Обнаружено, что внесение сукцината и пирувата лития в питательные среды приводит к ускорению биохимических процессов сбраживания углеводов бактериями *Escherichia coli* и дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. Полученные данные по дрожжам коррелируют с результатами по суммарной ферментативной активности хлебопекарных дрожжей в водной среде с сахарозой.

Список литературы

1. Inaba K., Kuroda T., Shimamoto T., Kayahara T., Tsuda M., Tsuchiya T. *Lithium Toxicity and Na⁺(Li⁺)/H⁺ Antiporter in Escherichia coli* // *Biol Pharm Bull.*, 1994. – Vol. 17. – № 3. – P. 395–398.
2. Chernova A., Pukhniarskaia D., Biryukov M., Plotnikov E. *Influence of lithium salt on Escherichia coli growth and viability* // *Industrial Biotechnology*, 2022. – Vol. 18. – № 1. – P. 32–37.
3. ГОСТ 30726–2001. *Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий вида Escherichia coli.* – М.: Стандартинформ, 2010. – 9 с.
4. Чернова А. П., Батжаргал Х. *Метод оценки ферментативной активности хлебопекарных дрожжей* // *Пищевая промышленность*, 2019. – № 8. – С. 84–88.

БАЙЕСОВСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЛИПОФИЛЬНОСТИ МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. И. Пякилля

Научный руководитель – профессор, д.т.н. ОАР ИШИТР ТПУ В. И. Гончаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, morphism@tpu.ru

Задача предсказания молекулярных свойств является важным направлением хемоинформатики – науки, которая использует методы информатики для решения химических проблем. В биохимии и особенно в проектировании лекарственных средств (drug design) некоторые молекулярные свойства играют основную роль. Одним из таких свойств является липофильность – физико-химическое свойство, определяющее способность вещества растворяться в жирах и маслах [1]. В лекарственном проектировании липофильность является ключевым параметром, так как она определяет способность вещества проникать через клеточную мембрану, состоящую из билипидного слоя фосфолипидов.

В данной статье рассматриваются преимущества применения байесовских нейронных сетей для предсказания липофильности малых органических соединений. В ходе исследования было показано, что байесовские нейронные

сети позволяют учитывать неопределенность в данных и модели, что делает их особенно полезными для задач хемоинформатики, где данные могут быть шумными и содержать пропущенные значения. Байесовские нейронные сети также позволяют получать вероятностные распределения для выходных значений, что позволяет получать более точные прогнозы и оценки неопределенности. В статье также описываются различные задачи, связанные с липофильностью малых органических соединений, которые могут быть решены с помощью байесовских нейронных сетей, такие как прогнозирование активности лекарственных препаратов или оценка токсичности химических веществ. Результаты исследования показывают, что байесовские нейронные сети являются мощным инструментом для предсказания липофильности малых органических соединений и могут быть полезны в различных областях химии и медицины.

Список литературы

1. Кольман Я., Рем К. Г. *Наглядная биохимия.* – мир, 2000. – Т. 469. – С. 23.

ОДНОРАЗОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ АНТИБИОТИКА ГРИЗЕОФУЛЬВИНА

Е. А. Руденская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. А. Лесина

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30, ear26@tpu.ru

Антибиотики стали неотъемлемой частью жизни людей более 90 лет назад. Благодаря их открытию человечество научилось бороться со множеством опасных заболеваний. Гризеофульвин является противогрибковым антибиотиком, фунгистатического действия, проявляющим активность в отношении грибов – дерматофитов, родов: *Microsporum*, *Trichophyton* и *Epidermophyton*, которые питаются кератином и могут стать причиной дерматомикоза у человека. Гризеофульвин до сих пор остаётся одним из основных средств лечения дерматомикозов у детей, применяется внутрь и местно [1].

Продуцентом антибиотика гризеофульвина в биотехнологическом производстве является плесневелый гриб *Penicillium nigricans* (*griseofulvum*). Синтез антибиотика ведётся методом прямой аэробной микробной ферментации глубинным способом на жидкой питательной среде в герметичном и стерильном ферментёре. Целевой продукт начинает активно синтезироваться во второй фазе развития культуры, после выхода на стационарное плато кривой роста микроорганизмов. Продолжительность процесса биосинтеза от 210 до 220 ч в зависимости от интенсивности антибиотикообразования и потребления углеводов. Гризеофульвин накапливается в мицелиальной биомассе, откуда выделяется на постферментационных стадиях при помощи экстракции и упарки, а затем очищается путём перекристаллизации. В имеющейся технологии биосинтеза гризеофульвина в обычном стальном ферментёре, с 12 м³ культуральной жидкости, средний съём антибиотика с одной операции составляет 42,74 кг. А по окончании всех постферментационных стадий средний выход очищенной субстанции равняется примерно 70 % и составляет 28,66 кг. Идея использования одноразовых технологий в биотехнологическом производстве антибиотиков, в частности фармацевтической субстанции гризеофульвина, несёт в себе массу преимуществ.

Одноразовые технологии (single-use technology) представляют собой будущее био-

фармацевтического производства терапевтических препаратов со значительными преимуществами по сравнению с традиционными многоразовыми системами из нержавеющей стали. В одноразовом исполнении могут быть выполнены: ферментёры, фильтры, многофункциональные мешки, мембранные абсорберы, трубы, коннекторы и др. Одноразовый биореактор представляет собой полиэтиленовый, полистироловый, полипропиленовый или этилвинилацетатный стерильный мешок, имеющий все необходимые патрубки, мешалку и барботёр. Данный сосуд монтируют на стальной каркас-теплообменник, подключают стерильно все необходимые каналы для перекачки жидких компонентов, а также подсоединяют газы через одноразовые фильтры [2].

Предлагаемое проектом усовершенствование действующей технологии производства гризефульвина позволяет экономить ресурсы, необходимые для мойки и стерилизации многоразовых систем. Замена стального ферментёра на полимерный позволяет максимально сократить время подготовительных операций, что в итоге приводит к сокращению производственного цикла в среднем на 10 %. Кроме того, одноразовые технологии открывают возможность реализации совмещённых схем производства антибиотиков, позволяя экономить время на переналадку технологических линий для выпуска других продуктов, делая производство более гибким. Также стоит отметить значительное снижение капитальных затрат, экономию производственных площадей и снижение вероятности перекрёстной контаминации готового продукта.

Одноразовые технологии всё же имеют ряд ограничений в использовании. С каждым циклом производитель вынужден нести существенные затраты на покупку расходных материалов, но технологии оправдывают себя, если затраты на них ниже, чем потеря продукции с производственного цикла. Ещё одно ограничение состоит в том, что самый большой, на сегодняшний момент, одноразовый биореактор имеет

объём 7500 л с рабочим объёмом до 6000 л. При биологическом синтезе БАВ обычно используют биореакторы большего объёма. Так, в существующей технологии производства гризеофульвина используется ферментёр объёмом 15000 л с рабочим объёмом 12000 л. Но это ограничение можно преодолеть, установив на стадии фер-

ментации два параллельно работающих одноразовых ферментёра объёмом 7500 л.

Подводя итог, стоит отметить, что использование одноразовых технологий становится актуальным, т. к. позволит сократить время выпуска серии продукта, свести минимуму вероятность контаминации, а также повысить ресурсоэффективность производства гризеофульвина.

Список литературы

1. Olson J. M., Troxell T. / *Griseofulvin* // *Stat-Pearls Publishing [Internet]*, 2022.
2. Shukla A., Gottschalk U. / *Single-use disposable technologies for biopharmaceutical manufacturing* // *Trends in Biotechnology*, 2013. – V. 31. – № 3. – P. 147–154.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЬНЕМУЛИНА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В. А. Сафронова, И. С. Нестеренко, А. Д. Прийма, К. А. Бакай

Научный руководитель – к.х.н., заведующий отделением фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов И. С. Нестеренко

Всероссийский Государственный Центр Качества и Стандартизации Лекарственных Средств для Животных и Кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)

123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5, vgnki@fsvps.gov.ru

Безопасность пищевой продукции является одной из важнейших задач при обеспечении безопасности человека. Применяемые в животноводстве препараты в качестве стимуляторов роста и для терапевтических целей в последствии могут содержаться в продуктах питания. Остаточные содержания антибиотиков и их метаболитов могут оказывать канцерогенное; токсическое, аллергическое воздействие, а также способствовать возникновению резистентности у патогенных микроорганизмов.

В последние годы для лечения и профилактики респираторных заболеваний и желудочно-кишечных инфекций у свиней, домашней птицы и крупного рогатого скота применяется относительно новый класс антибактериальных препаратов – плевромутилины, которые впервые были выделены в 1950 году. [1] Главными представителями данного класса антибиотиков являются полусинтетические аналоги плевромутилина - вальнемулин и тиамулин. В настоящее время установлены следующие предельно допустимые концентрации содержания тиамулина и вальнемулина в продукции животноводства от 50 до 1000 мкг/кг. [2] На данный момент на от-

ественном рынке нет коммерчески доступных тест-систем для обнаружения остаточного количества плевромутилинов ни в продукции животного происхождения, ни в кормах.

Для разработки методики определения вальнемулина был рассмотрен метод поляризационного флуоресцентного анализа (ПФИА) [3]. Метод ПФИА является гомогенным и одностадийным. В основе метода лежит измерение степени поляризации флуоресценции антигена, конъюгированного с флуоресцентной меткой, при взаимодействии со специфическими антителами. Для получения сывороток антител проводили иммунизацию кроликов конъюгатами плевромутилинов с белками-носителями, такими как овальбумин, гемоцианин лимфы улитки и бычий сывороточный альбумин. После иммунизации был проведен отбор наиболее специфичных сывороток.

В качестве флуоресцентных меток были рассмотрены 6-карбоксифлуоресцеин, 5-(4,6-дихлортриазинил)-аминофлуоресцеин (ДТАФ), флуоресцеинизотиоцианат, с которыми были получены конъюгаты вальнемулина. В процессе работы были подобраны оптималь-

ные концентрации конъюгата вальнемулина с флуоресцентной меткой для связывания с анти-телами, было изучено оптимальное время для регистрации аналитического сигнала, изучена перекрестная активность с другими антибиотиками. Было показано, что наиболее высокая чувствительность тест-системы наблюдалась при использовании конъюгата вальнемулин-ДТАФ. Для анализа реальных образцов были рассмотрены различные подходы извлечения вальнемулина из пробы: варьировались растворители, время экстракции и фактор разведения. Раствор ацетонитрила был выбран в качестве экстрагирующего агента.

Список литературы

1. Novak R, Shlaes D. M. // *Curr Opin Investig Drugs.*, 2010. – V. 11. – № 2. – P. 182–191.
2. *Технический регламент таможенного союза ТР ТС 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции»*. Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 октября 2013 г. – № 68.
3. Zhang H., Mi T., Khan O. Yu., Sheng Y., Eremin S. A., Beier R.C., Zhang S., Shen J., Wang Z. // *Anal Bioanal Chem.*, 2015. – V. 407. – P. 7843–7848.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕФРАКЦИОНИРОВАННОГО ГЕПАРИНА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

И. Д. Угрюмова, Е. И. Сметанина

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Е. И. Сметанина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, idu1@tpu.ru

Гепарин – это кислый серосодержащий гликозаминогликан, состоящий из сложных линейных полисахаридов, который применяется при лечении тромбоэмболических заболеваний. Наибольшей антикоагулянтной активностью обладают гепарины низкой молекулярной массы (НМГ) от 2000 до 8000 Да.

НМГ получают из нефракционированных гепаринов (НФГ), представляющих собой смесь мукополисахаридов с молекулярной массой от 2 до 30 кДа, путем химической или ферментативной деполимеризации. Деполимеризацию также используют для разделения и идентификации гепаринов [1].

В данной работе была поставлена цель: определить структурные различия гепаринов с помощью процесса химической деполимеризации.

Таким образом, была разработана методика определения вальнемулина на основе метода ПФИА. Линейный диапазон определяемых концентраций вальнемулина составил 1,5–50 нг/мл, а предел его обнаружения равен 1,2 нг/мл. Время проведения анализа составило 1 час с учетом пробоподготовки. Разработанная методика была апробирована на реальных образцах свинины. Степень извлечения вальнемулина варьировались от 80 до 110 %. Методика позволяет выявлять остаточные количества вальнемулина в концентрациях согласно установленным нормам, и может стать основой для производства отечественных тест-систем.

В качестве объекта исследования был использован НФГ, полученный методом ферментативного гидролиза мукозы и стандартный гепарин Sigma-Aldrich, молекулярный вес которого составляет 5 кДа. Образцы гепаринов подвергали окислительной деполимеризации концентрированным раствором (37 % мас.) пероксида водорода при температуре 70 °С в течение 120 минут. В процессе окисления пероксидом водорода генерируются кислородные радикалы, которые затем окисляют чувствительные к кислороду сахаридные остатки в полимере гепарина, модифицируя их до углеродных фрагментов [2].

Определение продуктов деполимеризации проводили с использованием метода капиллярного электрофореза, обладающего высокой степенью разделения, малым объемом проб, быстротой и низкой себестоимостью анализа.

Условия анализа на приборе «Капель-105М»: немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 75 мкм; фосфатный электролит с рН 3,5 и концентрацией 25 мМ; приложенное напряжение – 20 кВ при длине волны 192 нм, гидродинамический ввод пробы под давлением 50 мбар в течение 10 с.

Для определения структурного сходства между НФГ и стандартным гепарином проводили сравнение электрофореграмм (ЭФГ) продуктов окислительной деполимеризации гепаринов.

На полученных ЭФГ (Рис. 1) пик 1 соответствует ионам хлора, а пик 2 свидетельствует о наличии гепарина.

На рисунке 2 представлены результаты сравнения ЭФГ продуктов окислительной деполимеризации НФГ и стандартного гепарина. Нефракционированный гепарин разложился практически полностью, в отличие от стандартного. Различия в электрофоретических профилях свидетельствуют о большей устойчивости стандартного гепарина к действию окислителя

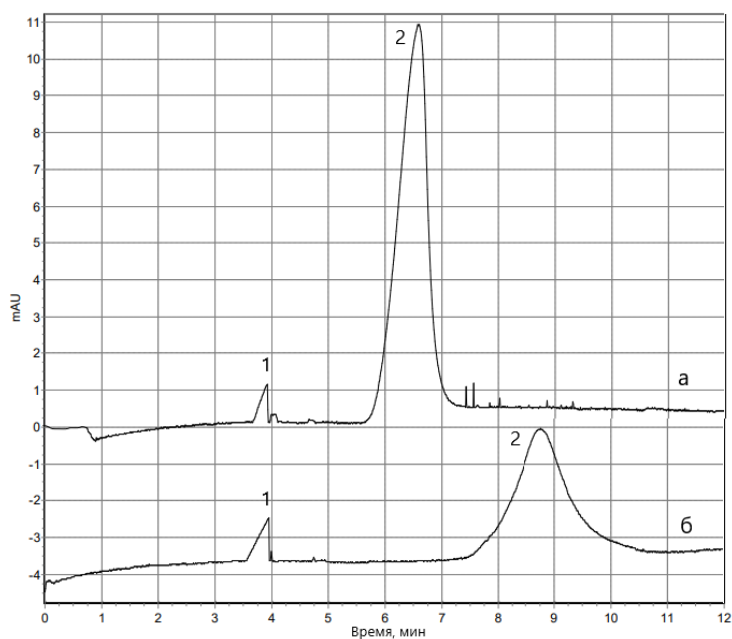


Рис. 1. ЭФГ стандартного гепарина (а) и НФГ (б), $C = 8,96$ г/л

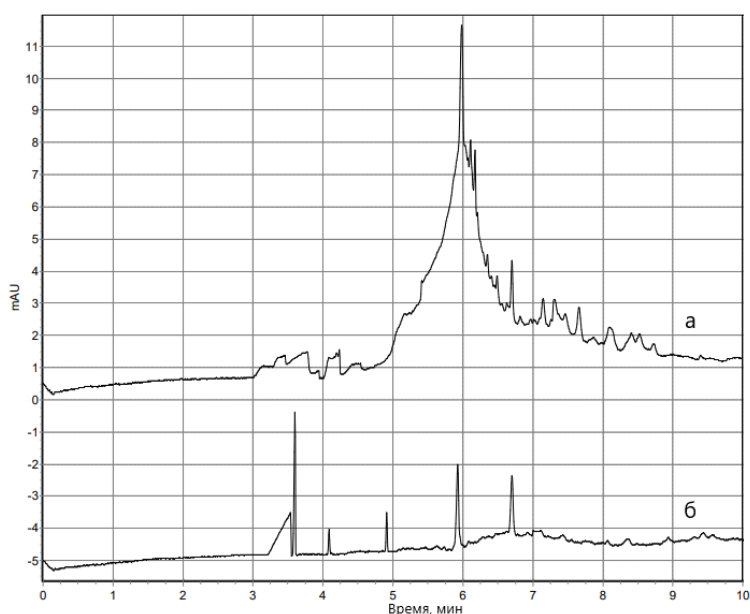


Рис. 2. ЭФГ продуктов деполимеризации стандартного гепарина (а) и исследуемого НФГ (б), полученных при нагревании с пероксидом водорода в течение 2 часов, $C = 8,96$ г/л

вероятно за счет меньшего количества участков, чувствительных к кислородным радикалам.

Таким образом, метод деполимеризации в сочетании с капиллярным электрофорезом по-

зволяет выявить различия в составе и структуре гепаринов с разным молекулярным весом, разделять продукты деполимеризации и определять стабильность НМГ и НФГ.

Список литературы

1. Краснопольский Ю. М. Фармацевтическая биотехнология: Производство биологически активных веществ. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 304 с.
2. Rahul P. P. Enoxaparin: Physicochemical Investigations into the Effects of Freezing and Heating. B. Pharm, 2007. – 167 p.

ОЦЕНКА СПЕЦИФИЧНОСТИ И ПРОЦЕССИНГА ТАРГЕТНОГО АГЕНТА НА ОСНОВЕ ^{99m}Tc И ВАРИАНТА DARPin G3 НА ОПУХОЛЕВЫХ КУЛЬТУРАХ IN VITRO

А. С. Фоминых, Ф. Ш. Юлдашева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Рецептор эпидермального фактора роста человека 2-го типа HER2 играет критическую роль в качестве ведущего онкопротеина при многих злокачественных новообразованиях, который сверхэкспрессируется во многих случаях рака молочной железы, яичников и других видов. Рекombинантные таргетные молекулы неиммуноглобулиновой природы с анкириновыми повторами DARPins имеют пикомолярную аффинность к HER2, тогда как наиболее доступным методом радионуклидной диагностики являются методы с использованием технеция- 99m [1].

Целью данной работы являлась оценка специфичности и процессинга таргетного агента на основе ^{99m}Tc и варианта DARPin G3 с хелатной группой триглицил-серил-цистеин ($((\text{G}_3\text{S})_3\text{C})$) на опухолевых культурах линий SKOV-3, SK-BR-3, PC-3.

Клеточные линии SKOV-3, SK-BR-3 и PC-3 выращивали на среде RPMI-1640 с добавлением антибиотиков, глутамина и эмбриональной бычьей сыворотки. Линии инкубировали при 37 °C в атмосфере CO_2 (5 %). Для оценки специфичности связывания с рецептором клетки засеивали в 6-луночные планшеты плотностью $6 \cdot 10^5$ клеток на лунку за 24 ч до эксперимента. Для блокирования HER2 в контрольных группах клеток (в трех лунках) использовали немеченный технецием- 99m белок DARPin-G₃-(G₃S)₃C (500 мкл), в остальные лунки добавляли меченный технецием- 99m DARPin-G₃-(G₃S)₃C до достижения концентрации 1 нМ в каждой лунке.

Клеточный процессинг и интернализацию оценивали на клетках линии SKOV-3. Клетки (3 чашки Петри на точку, 10^6 клеток на чашку) непрерывно инкубировали с 1 нМ белка, меченного ^{99m}Tc , при 37 °C.

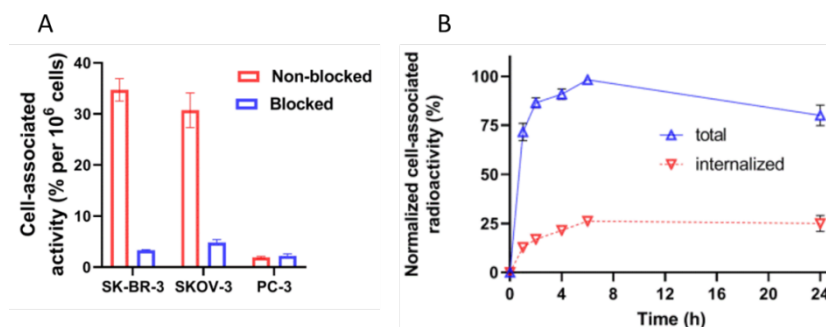


Рис. 1. Результаты оценки специфичности связывания на клеточных линиях SKOV-3, SK-BR-3, PC-3 (A) и интернализации на клеточной линии SKOV-3 (B)

Результаты оценки специфичности и интернализации представлены на рисунке 1.

Полученные результаты показывают, что уровень связывания таргетного агента с клетками линий SKOV-3, SK-BR-3 значительно выше, чем с клетками линии PC-3, это свидетельствует, что связывание DARPIn-G₃-(G₃S)₃C с HER2 опосредовано рецептором. Уровень интернализованной активности достигал плато к 6 ч после начала инкубации и составлял около 25 %. В то

же время общая активность, связанная с клетками, достигала максимума через 4–6 ч и после этого снижалась, что демонстрирует неустойчивые свойства радиокатаболитов. Таким образом, меченый конъюгат продемонстрировал специфическое связывание с HER2-экспрессирующими раковыми клетками человека *in vitro*, медленную интернализацию и быстрый вывод радиокатаболитов из клетки.

Список литературы

1. Larkina M. et al. Comparative Preclinical Evaluation of Peptide-Based Chelators for the Labeling of DARPIn G₃ with ^{99m}Tc for Radionu-

clide Imaging of HER2 Expression in Cancer // *International Journal of Molecular Sciences*, 2022. – V. 23. – № 21. – P. 13443.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРЕНДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ ГИДРОГЕЛЕЙ ИЗ АЛЬГИНАТА

Е. А. Хан

Научный руководитель – PhD, доцент ИШХБМТ ТПУ А. Ди Мартино

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, elena1@tpu.ru

Гидрогели представляют собой гидрофильные полимеры, набухшие в больших количествах воды и широко используются в биомедицинских приложениях для тканевой инженерии и доставки лекарств. Физическое или химическое сшивание этих гелей создает трехмерная (3D) полимерная сетка. Способность содержать большое количество воды, а также мягкая, пористая трехмерная структура имитирует внеклеточный матрикс, что делает их полезными для биомедицинских приложений [1].

Процесс изучения гидрогелей неразрывно связан с поиском метода улучшения их свойств. Модификации могут быть направлены на снижение стоимости материала, изменение механических свойств, усиление биodeградации, достижение желаемого химического состава, чтобы сделать его более подходящим для различных применений. Большинство из них затрагивает внутреннюю часть гидрогеля, то есть при непосредственном добавлении модифицированного агента в смесь. Целью данного исследования является разработка метода функционализации поверхности гидрогелей из альгината натрия. Для этого использовалась соль 3,5-бис(трифторметил)бензидазония тозилат (ADT(CF₃)₂), так как она содержит гидрофобную CF₃-группу.

Для исследования гидрогели были изготовлены из 2 % раствора альгината натрия с дальнейшим добавлением 0,85 % раствора хлорида кальция для сшивания полимера [2]. Соль ADT(CF₃)₂ была синтезирована по методике, описанной ранее [3].

По данным литературы оптимизация поверхности с помощью арендиазониевых солей сопровождается разными методами активации. Так как модификация предполагает изменение гидрофильности поверхности гидрогеля, изменение контактного угла смачиваемости было выбрано как критерий для определения оптимального метода активации. В соответствии с рис. 1А, было определено, что наибольшее влияние на модификацию влияет УФ облучение с лучом 275 нм в течение 3 часов, при котором угол увеличивается почти в 2 раза, в сравнении с контрольными образцами. Контактный угол смачиваемости при нагревании (60 °C) детектировать было невозможно, в связи с деформацией образца.

Для подтверждения функционализации образцы были исследованы с помощью УФ-спектрометра. На спектрах рис. 1Б, по сравнению с контрольным образцом (ALG), на модифицированном гидрогеле (ALG-CF₃) появляется

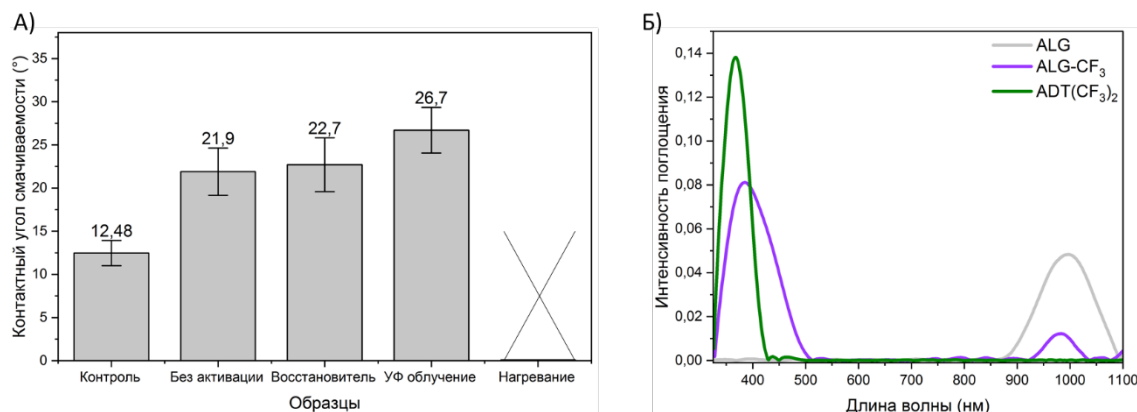


Рис. 1. Результаты измерения А) контактного угла смачиваемости гидрогелей в зависимости от метода активации диазониевой соли; Б) способности гидрогелей поглощать в диапазоне видимого света

ся пик с максимумом поглощения при 359 нм, что соответствует максимуму поглощения соли ADT(CF₃)₂.

Таким образом, подтверждается успешная модификация гидрогелей на основе альгината натрия с помощью арендиазониевой соли. Был выбран метод активации, а также доказано изменение поверхностных свойств гидрогеля. Спек-

тры УФ-спектрометра доказывают прививание CF₃-групп. Для определения глубины проникновения модификации планируется анализ с помощью энергетической дисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

Список литературы

1. Lee C., Shin J., Lee J. S. *Bioinspired, Calcium-Free Alginate Hydrogels with Tunable Physical and Mechanical Properties and Improved Biocompatibility* // *Biomacromolecules*, 2013. – V. 14. – № 6. – P. 2004–2013.
2. Khan E., Ozaltin K., Bernal-Ballen A., Di Martino A. *Renewable mixed hydrogels based on polysaccharide and protein for release of agrochemicals and soil conditioning* // *Sustainability*, 2021. – V. 13. – № 18. – P. 10439.
3. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. M., Krasnokutskaya E. A. // *Org. Lett.*, 2008. – V. 10. – P. 3961.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА БАКТЕРИИ *Lactobacillus fermentum*

А. В. Чижова, А. В. Шестакова, Д. С. Пухнянская, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, idame@tpu.ru

Препараты на основе органических и неорганических солей лития широко применяются в качестве нормотимиков для лечения маниакальных, гипоманиакальных состояний и аффективных психозов человека [1]. С другой стороны, известно, что на психоэмоциональное состояние человека влияет его микробиом. Поэтому в настоящее время психобиотики активно находят терапевтическое применение при расстройствах психоэмоционального состояния [2]. Следовательно, исследования по изучению влияния со-

лей лития на специфические штаммы микробиоты человека являются актуальными.

Целью данного исследования является изучение влияния органических солей лития на бактерии *Lactobacillus fermentum*.

Для изучения был выбран штамм 90Т-С4 бактерий *Lactobacillus fermentum*. В качестве источника лития были использованы соли лития пировиноградной, янтарной и аскорбиновой кислот в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

Для изучения токсичности исследуемых солей лития на лактобактерии готовили агаризованную питательную среду МРС с солями лития в указанных концентрациях. Бактерии *Lactobacillus fermentum* вносили в питательную среду и культивировали в CO₂-инкубаторе NB203 (Германия) в течение 72 ч при температуре 37 °С. В качестве контроля использовали питательную среду с бактериями без солей лития.

Исследование липолитической и протеолитической активностей лактобактерий проводили согласно методике [3]. Для определения липолитической активности бактерий согласно методике Ота-Ямада проводили гидролиз культуральной жидкости с добавлением оливкового масла и фосфатного буфера (pH = 7,0). Для прекращения реакции использовали 96 %-й раствор этилового спирта. Образование продуктов гидролиза субстрата (оливкового масла) контролировали по изменению окраски культуральной жидкости путем добавления 0,05 М гидроксида натрия в присутствии индикатора – тимолфталейна. В качестве контроля использовали пробы с липазой с активностью не менее 3600 FIP U/г, которую добавляли в питательную среду и питательную среду без добавления липазы.

Для определения протеолитической активности бактерий проводили осаждение белков путем добавления в исследуемый образец 12 %-ного раствора трихлоруксусной кислоты, выдерживали в течение 20 мин при температуре 1 °С и отделяли белки от фильтрата фильтрованием. Проводили цветную реакцию с помощью добавления фенольного реактива и 0,5 н раствора гидроксида натрия к фильтрату и определяли оптическую плотность фильтрата и протеолитическую активность по количеству тирозина. В качестве контроля использовали пробы с протеазой с активностью не менее 25000 HUT/г, которую добавляли в питательную среду и питательную среду без добавления протеазы.

Установлено, что сукцинат и аскорбат лития не являются токсичными для лактобактерий *Lactobacillus fermentum* в диапазоне концентраций от 12,77 до 21,28 ммоль/л. Выявлено, что пирuvat лития не обладает токсичностью в концентрации 1,28 ммоль/л на бактерии *Lactobacillus fermentum*, при этом повышение концентрации соли подавляет рост бактерий. Установлено, что присутствие солей лития влияет на протеолитическую и липолитическую активности лактобактерий.

Список литературы

1. Лосенков И. С., Плотников Е. В., Енумахова Е. В., Бохан Н. А. Литий в психофармакологии аффективных расстройств и механизмы его эффектов на клеточную физиологию. Журнал неврологии и психиатрии им. С. С. Корсакова, 2020; 120(11):108–115. – URL: <https://doi.org/10.17116/jnevro2020120111108>.
2. Hend Altaib, Yassien Badr, Tohru Suzuki // *Reviews in Agricultural Science*, 2021. – P. 83–86.
3. ГОСТ Р 56139–2014. Продукты пищевые специализированные и функциональные. Методы определения и подсчета пробиотических микроорганизмов. – М.: Стандартинформ, 2015. – 22 с.

ПОТЕНЦИАЛ НОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КОНЬЮГАТА НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ХЛОРИНА e6 В ОБЛАСТИ Х-ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ

О. В. Шевченко

Научный руководитель – д.б.н., заведующая ЦНИЛ ФБГОУ ВО ТГМУ Н. Г. Плехова

ФГБОУ ВО Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России
690002, Владивосток, пр-т Острякова, 2, mail@tgmu.ru

Разработка альтернативных препаратов и схем лечения онкологических заболеваний является одним из основных направлений современных междисциплинарных исследований. В настоящее время ведется активный поиск новых соединений, обладающих фотосенсибилизирующей активностью и исключающих недостатки

фотосенсибилизаторов (ФС) первых поколений [1].

В рамках настоящего исследования методом ковалентного взаимодействия синтезирован молекулярный конъюгат на основе полиэтиленimina с Хлорином e6 и введением европия в структуру потенциального фотосенсибилизатора

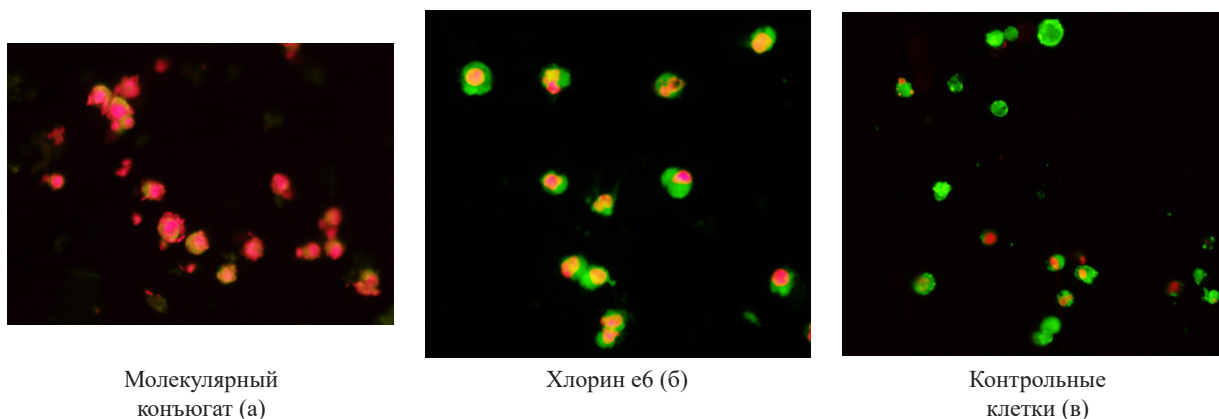


Рис. 1. Клетки асцитной карциномы Эрлиха после воздействия 12,5 мкг/мл молекулярного конъюгата (а), 12,5 мкг/мл Хлорина е6 (б) и облучения красным светом $\lambda = 645$ нм; контрольные клетки без контакта с ФС и после облучения (в) через 4 сут

тора, что обеспечивает передачу оптической люминесценции по донорно-акцепторному механизму под воздействием Х-лучей (в данном случае, тормозного ионизирующего излучения (ТИИ) линейного ускорителя TrueBeam (Varian, США) для повышения эффективности генерации синглетного кислорода [2]. С применением оптических, флуоресцентных методов, атомно-силовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии описаны состав и структура нового вещества.

Способность конъюгата проявлять фотодинамическую активность исследована на культуре опухолевых клеток асцитной карциномы Эрлиха после воздействия красным светом полупроводникового лазера с $\lambda = 645$ нм мощностью 6 Дж/см² на 1–4 сут методом проточной цитометрии после окрашивания интеркалирующим красителем 7-Аминоактиномицином D. Установлено, что процент нежизнеспособных клеток через 4 сут после их контакта с 12,5 мкг/мл конъюгата и облучения составил $81,49 \pm 4,07$, в то время как для Хлорина е6, выступающего в качестве вещества-сравнения, $47,37 \pm 2,37$.

Аналогичным образом оценивали радиодинамический потенциал конъюгата. Уже через 2 сут после контакта с молекулярным конъюгатом в концентрации 12,5 мкг/мл и воздействия ТИИ в дозе 2 Гр количество нежизнеспособных

клеток составило $56,99 \pm 2,85$ % и $30,61 \pm 1,53$ % для Хлорина е6.

На основании метода флуоресцентной микроскопии (после окрашивания Annexin V/Propidium Iodide (Invitrogen, США) подтвержден апоптотический тип гибели клеток. При внесении в культуру клеток 12,5 мкг/мл молекулярного конъюгата и облучения красным светом через 4 сут количество гибнущих клеток составило $86,0 \pm 4,3$ % и $14,0 \pm 0,7$ % (Хлорин е6). Для контрольных клеток без внесения ФС, но облученных красным светом, количество позднеапоптотических клеток составило $6,0 \pm 0,3$ % (рис. 1).

Через 2 сут после воздействия конъюгата в концентрации 12,5 мкг/мл и воздействия ТИИ обнаружено $94,0 \pm 4,7$ % клеток в стадии позднего апоптоза.

Конъюгат, разрабатываемый нами впервые, по результатам проведенных исследований демонстрирует потенциал как фотодинамический агент при облучении красным светом в сравнении со свободной молекулой Хлорина е6. Более разрушительное действие на опухолевые клетки определяется после контакта клеток с конъюгатом и воздействием тормозным ионизирующим излучением, что расширяет перспективы дальнейших исследований.

Список литературы

1. Couto G. K., Seixas F. K., Iglesias B. A., Colares T. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2020. – V. 213. – P. 112051. – doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.112051.
2. Shevchenko O. V., Plekhova N. G., Korshunova O. V., Tananaev I. G., Apanasevich, V. I. // *Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture*, 2022. – V. 14. – № 4. – P. 11–22. – doi.org/10.12731/2658-6649-2022-14-4-11-22.

ОЦЕНКА НОВОГО ТЕХНЕЦИЙ-99М СОДЕРЖАЩЕГО РАДИОХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ БЕЛКОВ С ХЕЛАТНЫМИ ГРУППАМИ

Ф. Ш. Юлдашева¹, Г. Е. Янович², А. С. Фоминых¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Плотников

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д. 30, tpu@tpu.ru

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 18, dekanat.ff@ssmu.ru

Сверхэкспрессия некоторых тирозинкиназных рецепторов является показателем онкогенеза и прогрессирования многих карцином. Одним из таких рецепторов является рецептор человеческого эпидермального фактора роста типа 2 (HER2), гиперэкспрессия которого наблюдается в случаях рака молочной железы, желудочно-пищеводного тракта, пищевода, яичников и других видов рака [1].

Одним из многообещающих классов инженерных каркасных белков для молекулярной визуализации рака с HER2-экспрессией являются белки анкириновых повторов (DARPin). Белок DARPIn состоит из трех или четырех 33-аминокислотных повторов. DARPins характеризуется высокой термодинамической стабильностью против термической и химической денатурации. Ещё одним из важных преимуществ DARPins является высокоэффективное производство в прокариотических хозяевах, что снижает производственные затраты [2].

Цель. Оценка интернализации радиохимического соединения с HER2 экспрессирующей клеточной линией рака яичника SKOV-3 *in vitro*. В качестве объекта исследования используется радиокомплекс на основе радионуклида технеция-99м, белка DARPIn G3 и пептидного хелатора триглицидцистеина ($[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$).

Материалы и методы. Клеточный процессинг и интернализация радиокомплекса $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$ оценивали с использованием клеток SKOV-3. Клетки (3 чашки на момент времени, 10^6 клеток на чашку) непрерывно инкубировали с 1 нМ раствором $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$ при 37 °С. Во время инкубации интернализованную фракцию периодически определяли методом кислотной промывки. Ассоциированные с мембраной DARPins удаляли из клеток обработкой 4 М раствором мочевины в 0,2 М глициновом буфере, pH 2,0, в течение 5 мин на льду. Собирали раствор и измеряли его активность. Клеточные

остатки, содержащие интернализованные конъюгаты, отделяли обработкой 1 М раствором NaOH в течение 30 мин при 37 °С. Измеряли радиоактивность во фракциях и рассчитывали процент общей клеточной, мембранной и интернализованной радиоактивности.

Результаты. Валидация теста интернализации $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$ показала, что менее 5 % активности было связано с клетками после 2-часовой инкубации на льду и последующей промывки кислотой. Количество интернализованной активности достигало плато через 6 ч после начала инкубации. Интернализация $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$ в SKOV-3 происходила достаточно медленно (25 % за 24 часа), что создает предпосылки для эффективного удержания радиоактивной метки внутри опухолевой клетки (рис. 1). В то же время общая клеточно-ассоциированная активность достигала максимума к 4–6 ч и затем снижалась, что характеризует быстрое вымывание радиокатаболитов из клеток.

Выводы. Таким образом, исследование показало, что таргетный агент на основе ^{99m}Tc и DARPIn-хелат (G_3C) имеет предпосылки для перспективности в диагностики опухоли, поскольку комплекс удерживается в опухоли и не удерживания в здоровых органах.

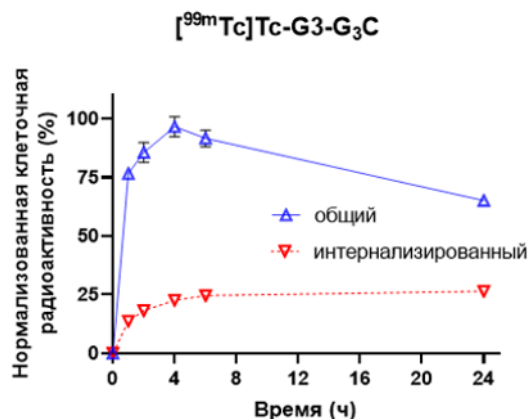


Рис. 1. Результаты определения интернализации радиокомплекса $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-G3-G}_3\text{C}$ в SKOV-3

Список литературы

1. Yan M. et al. HER2 aberrations in cancer: implications for therapy // *Cancer treatment reviews*, 2014. – V. 40. – № 6. – P. 770–780.
2. Plückthun A. Designed ankyrin repeat proteins (DARPs): binding proteins for research, diagnostics, and therapy // *Annual review of pharmacology and toxicology*, 2015. – V. 55. – P. 489–511.

БИООРТОГОНАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ОБРАЩЕНАЯ РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ ТАРГЕТНОЙ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ХЛОРИНА- e_6 В ОПУХОЛЕВЫЕ КЛЕТКИ

П. Янкович, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Ю. Федоров

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, petar.jankovic96@mail.ru

Биоортогональные реакции – это химические реакции, обладающие способностью протекать внутри живых систем (*in vivo*), и при этом ни каким образом не мешают протеканию естественных биохимических процессов. Селективность реакций данного типа заключается в функциональных группах, которые, как правило, не встречаются в биомолекулах, поэтому способны реагировать только друг с другом. Такие реакции обладают большой научной популярностью, так как они нашли свое применение в лечении опухолевых заболеваний (фотодинамической терапии) и не только их.

Фотосенсибилизатор Хлорин- e_6 , и его аналоги, нашли свое применение в медицинской практике. Низкая селективность связывания с клетками опухоли – основной недостаток используемых в клинической практике фотосенсибилизаторов хлоринового ряда, что приводит к нежелательному повреждению здоровых тканей.

Разработанная нами стратегия доставки фотосенсибилизатора состоит из молекулы тетразина, таргетного фрагмента – биотина и линкера (рис. 1.). Биологический вектор должен усваиваться в больших количествах опухолевыми клетками в целях обеспечения минимального вреда препарата для здоровой ткани.

Посредством биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера

(IEDDA), подобный хлорину- e_6 фотоактивный агент, целенаправленно *in vivo* реагирует с тетразин-содержащей молекулой и образует единую фотоактивную систему. Полученная система выделяет синглетный кислород при облучении ее светом определенной длины волны, что в итоге вызывает гибель опухолевой клетки [1].

Ранее показали, что хлориновый фотосенсибилизатор с экзо-двойной связью хорошо взаимодействует с тетразиновым ядром. В настоящее время, из метилфеофорбида-а, с помощью реакций бромирования с последующим элиминированием и кислотного гидролиза, планируется получить модифицированный хлорин- e_6 с экзо-тройной связью. Образующаяся экзо-тройная связь будет положительно сказываться на скорость протекания IEDDA реакции.

Производное тетразина **6** (рис. 2.) синтезировали из аминокислоты – глицина и витамина биотина. С помощью цепочки последовательных реакций был получен тетразин **4**, к которому в конце присоединили биотин клик-реакцией на меди.

В будущем, полученный двухкомпонентный препарат может быть хорошей основой для получения серии похожих препаратов как диагностического назначения, так и терапевтического.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10230).

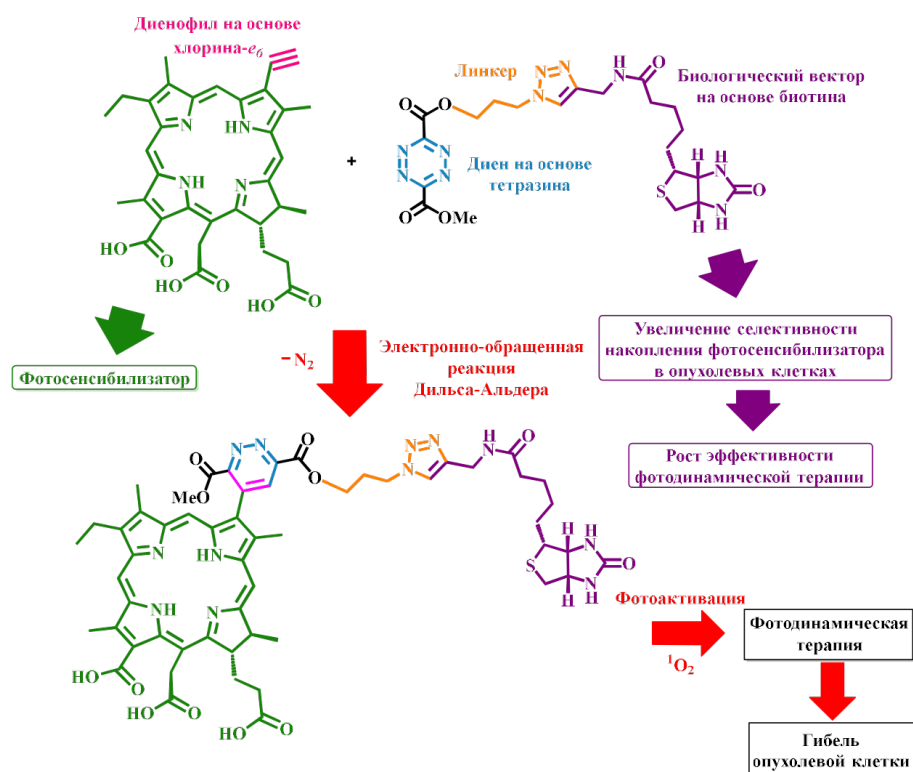


Рис. 1. Образование фотоактивной системы из стратегических молекул для доставки фотосенсибилизатора в опухоль

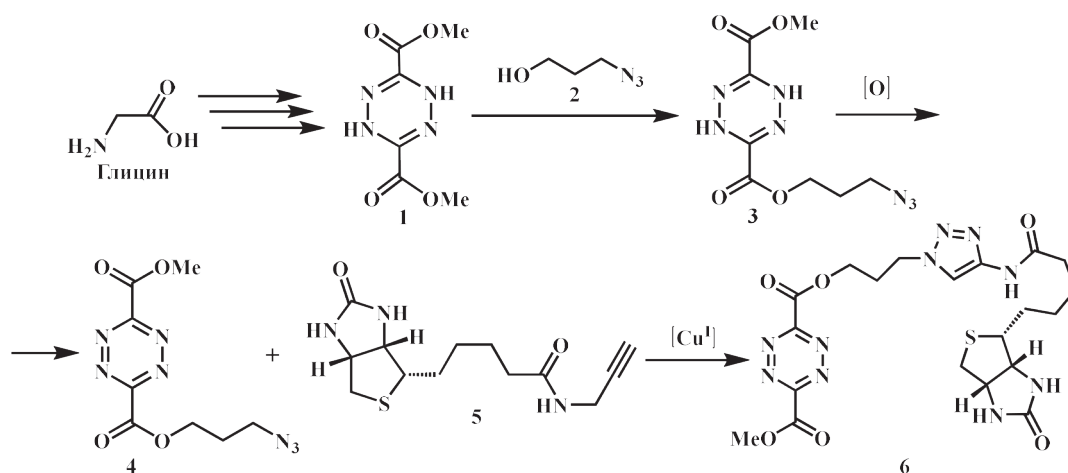


Рис. 2. Синтетический путь получения биотин содержащего биологического вектора

Список литературы

1. Otvagin V. F., Nyuchev A. V., Kuzmina N. S., Grishin I. D., Gavryushin A. E., Romanenko Y. V., Koifman O. I., Belykh D. V., Peskova

N. N., Shilyagina N. Yu., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018. – V. 144. – P. 740–750.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллин Я.Р.	477, 481	Баранов Д.Н.	88
Абрамов И.А.	364, 380, 397	Барашкова А.С.	405, 504
Абрамов П.А.	27	Барташевич Е.В.	29
Абронина П.И.	263, 296	Басов Н.В.	480, 487
Аветян Д.Л.	252, 306	Батов И.В.	433
Агаркин С.А.	201	Батракова А.А.	214
Агарков А.С.	332	Баула В.Ю.	345
Ага-Тагиева Саяра	60	Бахтиярова А.Х.	486
Агафонов О.В.	203	Башилова А.Д.	261
Агеев Я.И.	204, 300	Бекмуратова Ф.А.	343
Адонин С.А.	27	Белаш М.Ю.	508
Азарова А.В.	483	Белинская Н.С.	44
Азизли О.М.	206	Белкова Н.В.	30
Азимова Г.Р.	60	Белоусов С.Ю.	215
Аккуратов А.В.	275	Бельшева Л.Л.	449, 451
Александровский В.В.	214	Бельгибаева Д.С.	370
Алексеева М.М.	484	Беляева А.В.	66
Алексеева Н.А.	143	Белякова С.В.	390
Алексеев Д.В.	62	Бендре Ю.В.	466
Аленина А.И.	485	Бердникова А.Е.	349
Алиев А.У.	88	Березин А.С.	285
Алиyarova И.С.	207	Березников Н.В.	216
Алферова Д.А.	365	Беспалова Е.А.	371
Амерханова Ш.С.	370	Бирюкова Т.А.	242
Анаников В.П.	28, 209, 221, 230, 264, 312	Блинова А.А.	67, 93
Андреева О.И.	82	Блохин М.Е.	489
Андреев Е.В.	63, 129	Бобров П.С.	204, 300
Антипин И.С.	332	Богословский В.	217
Антонкин Н.С.	208, 292	Боденко В.В.	490
Апраксин Р.В.	366	Бойченко М.А.	254
Аракелян Л.А.	209	Болатова Ж.	68
Артемова А.Д.	153	Болдырев Н.П.	219
Артемьева А.С.	210	Болотская С.М.	373
Асеева Н.В.	368	Бондаренко А.С.	491
Асланов Р.М.	343	Боровой В.Ю.	78
Аснин Л.Д.	405, 504	Боровых Д.В.	55
Атнабаева К.Р.	211	Бороздин А.В.	374
Аунг Чжо Ньейн	64	Ботезату А.	220
Афзал А.М.	153	Бочкарев М.Н.	317
Афинеевский А.В.	162, 442	Боярская И.А.	203
Ашаткина М.А.	324	Брагина С.К.	493
Бабич О.О.	486	Браун Н.А.	494
Багрянская Е.Г.	28	Бубнова А.Р.	375
Багрянская И.Ю.	283	Буйко О.В.	461
Баженова О.А.	369	Буланов А.О.	268
Байдалы А.С.	314	Булатников Д.А.	69
Бакай К.А.	520, 525	Булатов А.В.	426, 430
Балмашнов М.А.	86	Булах В.А.	71
Балтабаева Н.М.	134	Буравлева Д.И.	72
Банщиков П.Э.	212	Бурдина Д.Ю.	88

Бурлов И.Ю.	125	Гороховская И.Н.	503
Бурмистров В.А.	214	Горшков А.А.	87
Бурчаков А.В.	73	Грачева Е.В.	32
Бүрүкин Ф.А.	46	Гремячева В.Д.	436
Бухарова Е.С.	377	Гржегоржевский К.В.	55
Быкова В.А.	74	Григорьев М.В.	88, 143
Быстрицкая Д.А.	107	Грицюк В.А.	436
Быстров Д.М.	341	Громов С.П.	456
Вавина А.В.	221	Грудова М.В.	230
Ваганов Р.А.	222	Губайдуллин А.Т.	332
Вакулин И.В.	381	Губина Н.В.	231
Василевичев М.Ю.	76	Гулиева У.Р.	60
Васильченко Д.Б.	34	Гулина Е.И.	498
Васильюк К.С.	77	Гуляев Р.О.	270
Ватлин И.С.	495	Гуляндина К.С.	232
Вахрушева Е.Д.	224	Гуренкова А.А.	499
Вацадзе С.З.	32	Гусаков Е.А.	233, 268, 339
Ведяшкина М.Ю.	497	Гусейнова А.	390
Верченко Д.Ю.	78	Гуцул Е.И.	30
Вершинина А.И.	427	Гыргенова Е.А.	235
Ветрова Е.В.	233, 339	Далингер А.И.	32
Власенко Ю.А.	208, 292	Даминдарова В.Н.	90
Власов В.А.	127	Даниленко Н.В.	236
Власов Р.Р.	378	Данилова С.Н.	267
Волженин А.В.	460	Дарьин Д.В.	349
Волкова Д.Д.	225	Дегтярев Д.Д.	237
Волосатова В.С.	165	Дельцов И.Д.	239
Волчо К.П.	42	Демидов О.П.	233, 339
Восмериков А.В.	47	Демьянов Я.В.	91
Восмерикова Л.Н.	47	Деникаев А.Д.	55
Востриков С.В.	344	Деревщиков В.С.	92
Высотина А.Е.	79	Деревянкина Е.В.	500
Гаганов И.С.	226	Дешевых А.А.	240
Гаджиева А.С.	379	Джабаров Э.Г.	241
Гайнанова С.И.	364, 380, 397	Джарлкасов Р.И.	242
Гайслер Е.В.	487	Дженлода Р.Х.	377
Галимов И.И.	381	Диас Хименес К.А.	436
Ганина М.Д.	383	Дитц А.А.	109
Гасанова А.Р.	206	Дога Д.В.	93
Гедмина А.В.	450	Долганова И.О.	48
Герман Д.Ю.	416	Дороватовский П.В.	332
Гладких А.А.	256	Дорожко Е.В.	483
Глебова А.А.	81	Драник М.С.	474
Глушков А.В.	227	Дрозд А.Г.	502
Годзишевская А.А.	82	Дубровина К.Р.	181
Голикова А.Д.	384	Дубровский В.С.	243
Голикова А.Д.	453	Дубровский И.С.	96
Голованова О.А.	83	Дудко Е.Р.	245
Головко Д.С.	243	Дымова Д.А.	391, 477, 481
Голубев А.С.	229	Дырхеева Н.С.	519
Горбатов М.В.	85	Дьяконов А.А.	267, 289
Горбачева А.А.	385	Евтюгин Г.А.	390, 422, 512
Горбунова А.	386	Егоренко М.Ю.	503
Гордая О.Р.	403	Егорова К.С.	209
Гордеев Е.Г.	249	Егоров К.А.	246
Горлушко Д.А.	86	Егошина А.В.	392
Горобец Е.А.	387, 506	Еремеева А.А.	97
Городилова А.И.	388	Ерин К.Д.	247

Еркович А.В.	393	Кайгородов Д.А.	100
Ерохин К.С.	249	Каймонов М.Р.	102
Ерпалов М.В.	129	Калачева Л.П.	375
Жанабаев У.Р.	103	Калбаев Б.А.	103, 136
Жедулов А.Е.	433	Калиниченко Н.М.	260
Жежиль К.А.	314	Калмыкова А.Д.	400
Жохов С.С.	254	Калмыкова А.П.	351
Жук К.Д.	250	Кальтенберг А.А.	261
Жунусбекова Н.М.	163	Кантин Г.П.	349
Жупанова А.С.	395	Каралаш С.А.	341
Журенок А.В.	34	Карасик А.А.	35
Заболоцкий В.И.	141	Карпенко М.Ю.	263
Забродин В.В.	215	Карпова Е.В.	283
Завьялов И.Р.	74	Карслиду А.А.	90
Загирова Д.А.	396	Карташов М.	401
Загитова Л.Р.	397	Каспрук Г.Д.	150
Загоруйко А.Н.	50	Катаева Н.С.	104
Загузин А.С.	251	Качина Е.В.	427
Заморецков Д.С.	275	Киликеева Е.А.	403
Замотай П.В.	252	Кинжалов М.А.	191
Зантман А.А.	268	Киреева К.Р.	404
Зарипова С.В.	431	Кислицина А.А.	143
Захаренко А.Л.	42, 519	Китаева А.А.	64
Захарова Д.Р.	88	Клементьев С.В.	509
Захаров И.Д.	104	Климова Я.А.	405, 504
Земскова Л.А.	425	Климов О.В.	52
Зернов Я.Г.	150	Климочкин Ю.Н.	324
Зиганшина Д.И.	504	Князева М.В.	332
Зильберг Р.А.	381, 479	Кобякова М.Е.	215
Зинин А.И.	263	Ковальская Е.С.	406, 500
Зленко С.О.	253	Коврижина А.Р.	359
Злотин С.Г.	327	Кодирова У.А.	105, 183
Зубенко А.А.	339	Кожуховский К.Е.	464
Зыкова А.В.	498	Козий А.С.	107
Зыкова З.В.	387, 506	Козлова Е.А.	34
Иванников С.И.	423, 425	Кокорина Ю.С.	108
Иванов А.В.	235	Колбунова А.В.	170
Иванова Е.С.	104	Колесников А.Э.	264
Иванова И.К.	375	Колесникова Ю.А.	408
Иванова О.А.	254	Колесов В.И.	215
Иванов В.К.	375	Колобова Е.Н.	416
Иванов Д.М.	56, 207	Комаров Д.В.	109
Иванов Н.П.	150	Конкина К.А.	111
Иванов Р.Н.	98	Кононов Л.О.	263, 286, 296, 301
Иванюк В.А.	507	Конькова Ю.Д.	81
Извекова А.В.	398	Конюхов Д.Е.	302
Ильина Е.А.	119	Коптилова А.Е.	265
Ильичев В.А.	317	Копырин М.М.	267, 289
Ильков К.В.	256	Корнаухова Т.А.	409
Ионин В.А.	508	Корниенко Т.Е.	42, 519
Искакова Т.К.	163	Коробейников Н.А.	112
Исламов Д.Р.	332	Короткова Е.И.	401, 419
Истигечева А.В.	257	Косач А.В.	410
Ишутин А.В.	69	Костров В.С.	129
Каверин М.В.	259	Костюкович А.Ю.	312
Казакова М.Н.	99, 136	Кошелев В.Н.	311, 334
Казанцев С.О.	507	Кравченко Е.А.	314
Казаченко А.С.	508	Красавин М.Ю.	349

Красникова Е.М.	510	Лисица В.В.	92
Красникова Т.А.	233, 268	Литвинов И.А.	332
Красникова Т.А.	339	Ли Ц.	283
Краснов В.И.	283	Ловцевич Л.В.	357
Краснокутская Е.А.	247	Логашенко Е.Б.	377
Криволапенко П.К.	412	Логунова Д.В.	515
Кривошеина В.Г.	403	Ложкомоев А.С.	507
Кривцова К.Б.	473	Ломакин М.В.	427
Крикунова С.А.	270	Лопатинова Л.П.	82
Крисанова П.К.	271	Лоскутова Л.Н.	419
Критченков А.С.	82	Лузина О.А.	487, 489, 519
Крутая М.Д.	128	Лукьянова С.А.	118
Крылов В.Б.	273	Луцук М.О.	236
Крюковский В.П.	413	Люляев А.В.	284
Кубакин А.С.	272	Лялин Е.Д.	119
Кудрявцев Т.А.	215	Лясников К.О.	120
Кузиков А.В.	362	Мажитов А.С.	305
Кузин Ю.И.	422	Майоров В.Ю.	150
Кузнецова К.Я.	414	Максимова В.В.	421
Кузнецов А.Н.	273	Максимов А.Л.	166
Кузнецова С.А.	83	Максимова У.В.	108
Кузнецова С.Н.	416	Мақсым А.М.	314
Кузнецов И.Е.	275	Маланина А.Н.	422
Кузьмина Н.С.	275	Малахова Ю.А.	285
Кузьмичёва М.В.	222	Малик Б.В.	314
Куксёнок В.Ю.	250, 253	Малышева Н.Н.	263
Куликова Т.Н.	512	Малькович Е.Г.	92
Кулумбаев Н.К.	174	Мальченкова А.А.	421
Кунгурова А.А.	114	Мамедов А.А.	121
Куранов С.О.	487, 489	Мамедова В.Э.	437, 498, 506
Курасова М.Н.	82	Мамедова Е.И.	433
Курбатова В.Д.	417	Мамиргова З.З.	286
Курникова А.А.	115	Маношкина А.К.	288
Курцевич Е.А.	270	Маркин Н.С.	423, 425
Кучеренко А.С.	327	Марков А.Е.	267, 289
Кучугуров А.В.	129	Маркова У.О.	426
Лаврентьева И.А.	514	Мартыненко Е.А.	344
Лаврик О.И.	42, 519	Мартынова Е.А.	427
Лавриненко А.К.	307, 441	Масамрех Р.А.	362
Лазарева Н.Н.	267, 289	Маслова Е.В.	111
Лазаренко В.А.	332	Матвеевская В.В.	290
Лакеев А.П.	513	Матрохина А.Н.	214
Лакина Ю.С.	277	Мацкевич Н.И.	118
Ланцкова М.Д.	169	Машукова Ю.А.	428
Ларин А.А.	278	Медведев Н.С.	460
Ларина В.В.	486, 514	Меженин А.В.	123
Ларионов А.М.	86	Меледин А.Ю.	442
Латыпова Е.А.	450	Мелесова М.А.	430
Леванькова Е.А.	280	Мельников С.С.	141
Левченко А.Е.	55	Мерзляков К.К.	121
Левченко О.В.	280	Меркулов О.В.	124
Леднева А.И.	281	Мерцалов Д.Ф.	357
Лембиков А.О.	150	Метальникова Н.М.	292
Леончук С.С.	117	Метелица А.В.	233, 339
Лепесбаева Г.А.	370	Миленькая Е.А.	409
Лещев С.М.	449, 451	Минаев Н.С.	293
Лидер Е.В.	193	Миндубаев А.З.	509
Липских М.В.	368, 418	Минина Ю.С.	127

Минкин В.И.	233, 268, 339	Ныкаш Г.С.	305
Мин Хеин Хтет	125	Нючев А.В.	275, 534
Миняев М.Е.	312	Обухова А.В.	439
Миронова И.А.	284	Овсянников А.С.	332
Мисиков Г.Х.	431	Огнева А.А.	440, 469
Митина А.А.	516	Одегова В.С.	441
Митрофанова А.В.	128	Ожогин И.В.	268
Михайлов Г.А.	129	Опрышко В.Е.	352
Михалёв Д.А.	516	Орачевская Е.Е.	306
Михеева Е.В.	468	Орлова А.А.	307
Михеев И.А.	120	Орлова Ю.С.	436
Михневич Е.И.	483	Осадчая Т.Ю.	442
Молотилова А.Ю.	428, 462	Осипов А.В.	308
Морева Е.А.	504	Осипова Е.С.	30
Мошкина Т.Н.	265	Осипов К.	444
Муминов Р.Ш.	294	Остапчук Е.А.	143
Муратова В.М.	379	Остроумова В.А.	166
Мурашко А.М.	156	Отвагин В.Ф.	275, 534
Мусина Э.И.	35	Охина А.А.	519
Мустафина А.Р.	35	Павлова И.А.	81
Мухамедьянова А.А.	391	Павлов Д.И.	310
Мышова А.Е.	257	Павловский А.В.	227, 240
Мячин И.В.	296	Павловский В.И.	194, 227, 240, 288, 299
Нагорнова О.А.	211	Падня П.Л.	512
Назыров М.И.	432	Панина О.Д.	144
Нарыкина А.И.	297	Панкратова Е.С.	311
Насырбаев А.	130	Паньков Р.О.	312
Нгуен Т.Т.	299	Панюкова Д.И.	444
Нгуен Т.Х.	93	Папынов Е.К.	150
Невская К.В.	510	Пасечников Ю.В.	146
Некрасов Д.Ю.	433	Патласова С.Е.	445
Немолочнова А.Г.	518	Патрушев Ю.В.	480, 487
Немятов С.Н.	217	Пахоменок А.А.	396
Нестеренко А.А.	132	Пахомова Ю.В.	358
Нестеренко И.С.	520, 525	Пахомов Е.А.	257
Неудачина Л.К.	414	Передерин Ю.В.	144
Нечепуренко Д.Е.	133	Перунова Е.Ю.	147
Нижибовская Д.К.	204, 300	Першина Л.С.	119
Низов Е.Р.	435	Першина М.В.	446
Никанорова В.А.	129	Першин Е.А.	148
Никитина К.В.	307	Пестов А.В.	414
Никитин К.А.	162, 442	Петраков А.И.	387, 516
Никифорова З.Н.	436	Петришина И.В.	447
Николаева О.О.	134	Петрова Ю.С.	414
Николаева Ю.А.	437	Петрухина Н.Н.	241
Николин В.П.	519	Писарев С.М.	150
Ниских К.К.	224	Платонова А.Б.	71
Нифантьев Н.Э.	273	Плешак Е.М.	449
Ниязова Ш.М.	99, 103, 136	Плодухин А.Ю.	254
Новиков А.С.	137, 138	Плотников Е.В.	393, 500, 502
Новикова Ю.Е.	104	Плюснин П.Е.	118
Новиков И.В.	214	Подогов С.А.	151
Новиков Н.В.	139	Подольяко И.А.	313
Новосад Б.Л.	301	Поздняк А.А.	450
Новоселов М.В.	302	Покровский А.Г.	480, 487, 518, 519
Носков А.С.	53	Полоневич А.Г.	451
Носков Д.М.	304	Помогаева А.В.	58
Носова Е.Н.	141	Пономарева М.А.	428

Пономарев И.В.	153	Сартбаева К.М.	163
Пономарчук А.А.	69, 474	Сафроненко М.Г.	128
Понькина Д.А.	487	Сафронова В.А.	520, 525
Попова А.Е.	155	Саяпин Ю.А.	233, 268, 339
Попова Н.А.	519	Свинкин Н.А.	165
Попов Л.Д.	339	Севергина Е.С.	115
Портнягин А.С.	375	Северина В.А.	166
Поселенова С.А.	453	Седлова Д.В.	30
Потепнева А.А.	314	Сейткалиева М.М.	221
Потешкина К.А.	271	Селиванова Г.А.	283
Прийма А.Д.	520, 525	Селиверстов Е.С.	90
Прима Д.О.	230, 264, 312	Семёнов Д.Е.	326
Примерова О.В.	294, 322	Семенов Н.А.	195
Приходченко П.В.	36	Семёнов О.В.	386
Прозоров Д.А.	442	Семенюк П.Р.	379
Прокофьева А.В.	55	Семерикова А.Н.	118
Прохорова Д.Д.	174	Сеник В.С.	345
Прохоров Д.И.	92	Сенкевич М.А.	242
Пугачев А.Д.	268	Сенченков В.Ю.	485
Пузиков И.С.	128	Сергеева А.Д.	322
Пурханатдинов А.П.	136	Сергеев Н.П.	168
Пусовская Д.В.	83	Сергеенко Е.А.	307
Пухнярская Д.С.	522, 530	Середа В.А.	323
Пучайкина С.В.	314	Серов Н.С.	96, 231
Пякилла Б.И.	523	Сидельцев М.Е.	275
Раджабов А.Д.	281, 316	Сидорова И.В.	403
Радюш Е.А.	195	Сизова М.В.	324
Рассолова Ю.Р.	156	Синяшин О.Г.	35
Резников А.Н.	324	Скирдин К.В.	72, 155
Решетова Е.Н.	405	Скрипов Н.И.	409
Ржаницына О.Ф.	115	Славнов Е.В.	326
Рихтер Э.А.	157	Смазова А.А.	418
Рогачев А.Д.	480, 487, 518, 519	Сметанина Е.И.	526
Рогожин А.Ф.	317	Смирнов А.А.	384, 453
Розанова В.В.	318	Смирнова В.Н.	485
Розенцвейг И.Б.	195	Смирнова Д.С.	329
Романченко А.С.	277	Смирнов А.С.	196
Рудакова Е.А.	55	Смирнов Д.В.	162
Руденская Е.А.	524	Смирнов М.В.	327
Русейкина А.В.	88	Смольская Е.А.	169
Рустамов С.Д.	432	Снегирёва А.А.	82
Рыбин Е.А.	158	Соколова А.С.	518
Рыжов Д.А.	124	Соколова Д.В.	436
Рыскин А.А.	427	Солдатова Н.С.	207
Сабаралеев К.О.	159	Солдатов М.А.	233
Сабитов Э.Р.	322	Соловьева С.Е.	332
Савиных П.Е.	319	Солодов А.А.	177
Сагун А.И.	161	Соломоненко А.Н.	454
Салахутдинов Н.Ф.	42, 480, 487, 489, 518, 519	Сорокин А.В.	433
Саломатова А.В.	454	Сотникова Ю.С.	480, 487
Сальникова Н.В.	162	Старовойтова М.О.	503
Сальникова О.П.	518	Старостин Р.О.	456
Самойлов М.С.	446	Стеблецова И.А.	330
Самородова Е.И.	321	Степанова Е.В.	201, 500
Самошкин Д.А.	118	Степанова М.П.	170
Санжиев А.Н.	247, 293	Стеренчук Т.П.	409
Санникова В.А.	285	Стойков И.И.	512
Сапрыкин А.И.	460	Стребков Е.А.	93

Стрельник И.Д.	35	Ферштат Л.Л.	278, 323, 341
Стрельникова Ю.В.	332	Фетисов Л.Н.	339
Сүлейманова А.З.	181	Филатов А.А.	271
Суржикова Я.И.	333	Филимонов М.А.	71
Сурудина Е.А.	173	Филиппова Т.А.	362
Сутормин О.С.	465	Филиппов И.Р.	285
Сухинина Е.В.	497	Филиппов О.А.	40
Сухих М.С.	334	Фицева Е.И.	343
Сухих С.А.	514	Фицев И.М.	343
Сухова Т.М.	433	Фоминых А.С.	528, 533
Сычева М.А.	479	Фортальнова Е.А.	128
Сычев В.В.	508	Фосс Л.Е.	211
Сяолин Юй	336	Фрейдзон А.Я.	456
Тажибай А.М.	305	Френкель Е.Д.	344
Таиров С.С.	105, 189	Фролова А.О.	460
Тайгина М.Д.	337	Хабарова Д.С.	180
Таныкова Н.Г.	373, 465	Хазиахметова Р.Ф.	114
Таран О.П.	508	Хакимова З.М.	181
Тарасов В.Е.	473	Хакимов М.С.	343
Терещенко К.Е.	224	Хан Е.А.	529
Тесленко Ф.Е.	341	Хвостов М.В.	487, 489
Тимофеева А.А.	457	Хисамов Р.М.	337
Тимошкин А.Ю.	37	Хлебников А.И.	240
Титенкова К.Ю.	353	Ховренко Е.В.	345
Титов А.А.	40	Ходяшев Н.Б.	148
Тихонов Н.В.	146	Хоменко Т.М.	42
Ткачук В.А.	171	Хомидов Ф.Г.	105, 183
Токарев С.Д.	220	Хомякова Ю.В.	108
Толегенова Д.Ж.	173, 174	Хонимкулов Ж.А.	183
Толегенов Д.Т.	173, 174	Хрущев А.Ю.	436
Торопков Н.Е.	161	Цирельсон В.Г.	29
Торосян В.Ф.	404	Цыганкова А.Р.	377
Третьякова М.С.	502	Цыпышев Д.О.	42
Третьяков Е.В.	38	Чаплыгин Д.А.	347
Трушков И.В.	254	Чаш-оол Н.Н.	461
Туисов А.Г.	267, 289	Челнокова И.А.	450
Тупаева И.О.	233, 268, 339	Черемисина О.В.	462
Тупикина Е.Ю.	207	Черкасова Т.Г.	58
Турушева Е.В.	175	Чернова А.П.	151, 393, 491, 499, 507, 522, 530
Тусупова С.К.	358	Чернышов А.О.	184
Тухтамуродова З.Х.	99	Чеченина Е.Е.	464
Тюлюбаев Р.А.	174	Чижова А.В.	530
Уваров А.В.	340	Чудова Е.С.	465
Углинских М.Ю.	74, 104, 114	Чуев Е.А.	348
Угрюмова И.Д.	526	Чуланова Е.А.	195
Урбанов А.В.	177	Чумачкова Е.Г.	466
Урядов В.Г.	343	Чупахин Е.Г.	349
Усольцева И.О.	144	Шабалин К.В.	211
Усольцев А.Н.	178	Шабля А.В.	479
Фазлиев Т.Р.	458	Шадрикова В.А.	351
Фальчевская А.С.	117	Шайдарова Л.Г.	450
Фарберова Е.А.	148	Шалаева А.Д.	468
Федин В.П.	39	Шарафеев Ш.М.	185
Федорец А.Н.	150	Шардаков Н.Т.	129
Федорова Е.Н.	179	Шарычев И.П.	232
Федорова О.А.	220	Шахмурадов С.Т.	206
Федоров А.Т.	462	Шачнева М.И.	440, 469
Федоров Ю.В.	220	Шевелин П.Ю.	374

Шевцов В.В.	71	Эминов Ал.А.	189
Шевченко О.В.	531	Эрзямкина В.Ю.	358
Шелуха Е.Р.	352	Юлдашева Ф.Ш.	528, 533
Шершнева А.Е.	186	Юнгблюдт Е.А.	359
Шестакова А.В.	530	Яговкин А.Ю.	473
Шеховцов Н.А.	470	Ягудин Л.Д.	474
Шишов А.Ю.	363, 426, 430, 472	Яковлева Е.Д.	352
Шляпов Р.М.	370	Якукина Ю.В.	476
Шмаргунова М.С.	222	Якупова С.М.	77
Шмидт А.А.	55	Якупова Э.Н.	343
Шнайдер М.Э.	472	Якурнова О.Д.	414
Шонохова Д.Д.	104	Якуш Е.А.	285
Шорохов В.В.	254	Янкович П.	534
Шпанич Е.А.	188	Янович Г.Е.	533
Шуваев А.Д.	353	Яновский М.Д.	361
Шумянцева В.В.	362	Янюк А.Е.	439
Шундрин И.К.	283	Яркаева Ю.А.	391, 432, 477, 481
Шуриков М.К.	355	Яровая О.И.	518
Шуталев А.Д.	212, 272	Alabugin Igor V.	25
Шутилов И.Д.	332	Barek J.	401, 419
Щевников Д.М.	357	Kalinina M.A.	26
Эльтерман В.А.	374		

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXIV Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 12.05.2023. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 63,28. Уч.-изд. л. 57,23.
Заказ 161-23. Тираж 40 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ЭМТИОН



sov-lab.ru



MILLAB
ANALYTIC

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ
ТОМ 1**

ХХТ-2023

15 – 19 мая 2023 года, г. Томск

ISBN 978-5-4387-1130-8



9 785438 711308